ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations provoquées dans une cheminée d'équilibre par une ouverture partielle succédant à une fermeture complète instantanée.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Les superpositions d'oscillations peuvent provoquer des descentes du plan d'eau particulièrement dangereuses dans le cas de chambres d'équilibre calculées pour des manœuvres isolées de prises de charge partielles.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié le cas où une ouverture de o à Q_0 succède à une fermeture de Q_0 à o alors que les oscillations engendrées par cet arrêt brusque du débit ne sont pas encore amorties. En fait, si le déclenchement à pleine charge ne peut être évité, l'exploitant reste maître de limiter, dans une certaine mesure, les prises de charge d'une usine : pour cette raison, les chambres d'équilibre ne sont prévues, le plus souvent, que pour des manœuvres d'ouverture intéressant seulement une fraction du débit total. Nous avons envisagé ce cas et nous résumons, dans cette Note, les résultats que nous avons obtenus lorsqu'une ouverture de o à λQ_0 (avec λ égal à 0,75, 0,50 et 0,25) succède à une fermeture de Q_0 à o, les manœuvres étant toujours considérées comme instantanées. Les notations correspondent toujours aux grandeurs relatives.

Nous avons constaté, comme précédemment pour $\lambda = 1$, que la plus forte descente $z'_{\lambda sd}$ est obtenue quand l'ouverture correspond au minimum de la courbe (z, v) relative à la fermeture initiale, point d'intersection de cette courbe et de la courbe $p(v)$ de la perte de charge. Nous avons ainsi déterminé $z'_{\lambda sd}$ pour diverses valeurs de la perte de charge p_0 dans le canal d'amenée et nous l'avons comparé, en posant

$$z'_{\lambda sd} = z_{\lambda ud} K'_{\lambda d}.$$

(*) Séance du 7 février 1955.

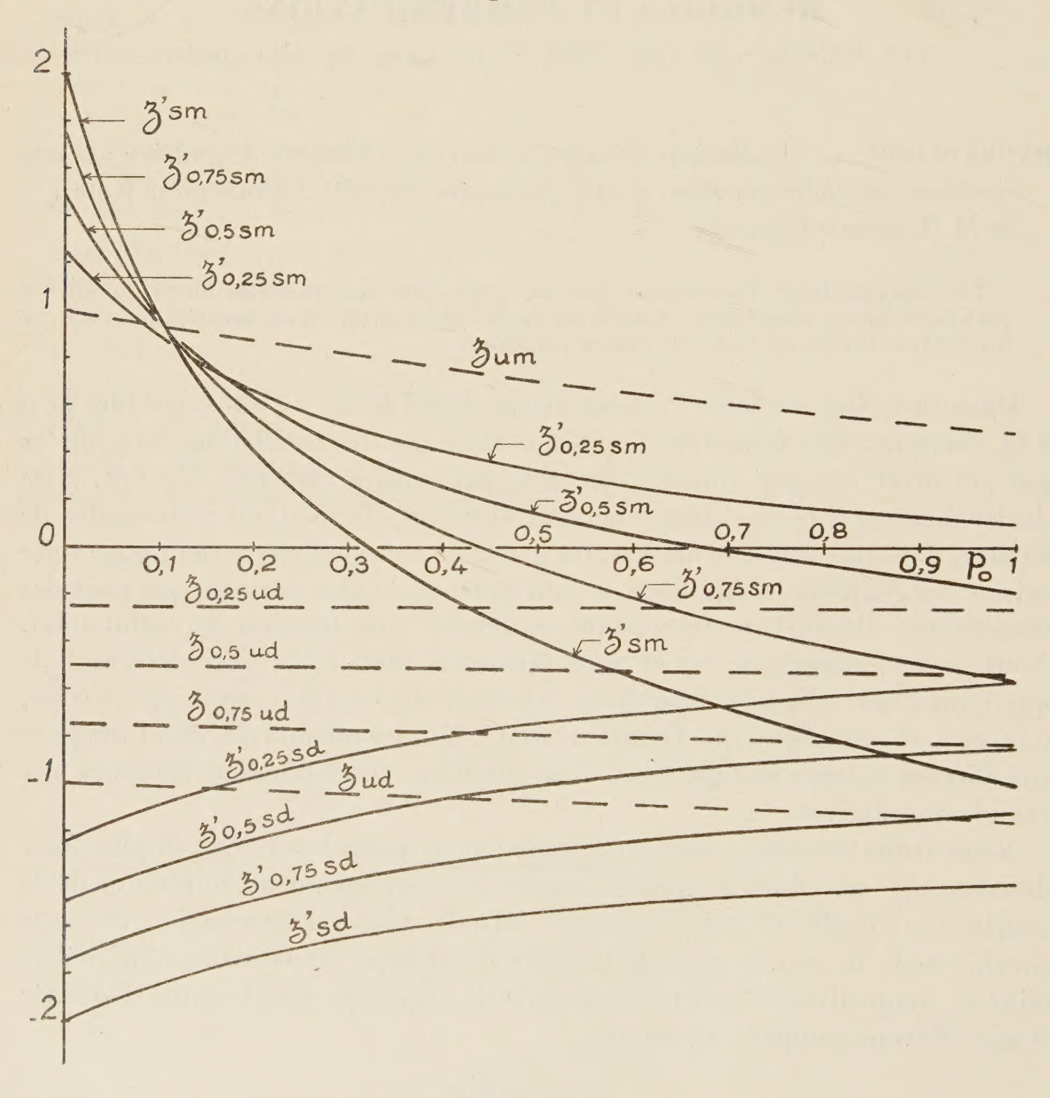
(1) *Comptes rendus*, **240**, 1954, p. 476.

à la cote minimum $z_{\lambda ud}$ atteinte par le plan d'eau dans la chambre d'équilibre à la suite d'une manœuvre isolée d'ouverture partielle, de o à λQ_0, intervenant à partir du repos.

Nous avons comparé également le maximum de la montée du niveau $z'_{\lambda sm}$, succédant à la descente $z'_{\lambda sd}$, à la montée maximum z_{um}, provoquée par le déclenchement initial (arrêt instantané de Q_0 à o à partir du régime permanent de débit Q_0), en posant

$$z'_{\lambda sm} = z_{um} k'_{\lambda m}.$$

Les résultats obtenus sont fournis par la figure et le tableau.



On voit que, pour toutes les valeurs de λ et dans les limites de pertes de charge étudiées ($p_0 < 1$), $z'_{\lambda sd}$ est toujours supérieur, en valeur absolue, à $z_{\lambda ud}$, la majoration étant d'autant plus grande que λ et p_0 sont plus faibles.

	p_0	0.	0,1.	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.
	z_{um}	1.	0,935.	0,875.	0,755	0,65.	0,555.	0,475.
$\lambda=0{,}25$	$z'_{0,25\,sd}$ ...	−1,25	−1,097	−0,97	−0,800	−0,697	−0,614	−0,561
	$z_{0,25\,ud}$ ...	−0,25	−0,252	−0,253	−0,254	−0,255	−0,257	−0,259
	$k'_{0,25\,d}$ ...	5	4,36	3,84	3,15	2,74	2,39	2,16
	$z'_{0,25\,sm}$ ...	1,25	0,885	0,654	0,400	0,249	0,158	0,09
	$k'_{0,25\,m}$ ...	1,25	0,945	0,747	0,530	0,383	0,285	0,189
$\lambda=0{,}5$	$z'_{0,5\,sd}$	−1,5	−1,35	−1,227	−1,062	−0,963	−0,882	−0,836
	$z_{0,5\,ud}$ ...	−0,5	−0,502	−0,506	−0,51	−0,516	−0,525	−0,533
	$k'_{0,5\,d}$	3	2,69	2,43	2,08	1,87	1,68	1,57
	$z'_{0,5\,sm}$ ...	1,5	0,953	0,623	0,254	0,058	−0,081	−0,190
	$k'_{0,5\,m}$	1,5	1,02	0,712	0,336	0,089	−0,146	−0,4
$\lambda=0{,}75$	$z'_{0,75\,sd}$ ...	−1,75	−1,603	−1,48	−1,328	−1,230	−1,152	−1,106
	$z_{0,75\,ud}$ ...	−0,75	−0,755	−0,762	−0,78	−0,79	−0,803	−0,82
	$k'_{0,75\,d}$	2,33	2,12	1,94	1,7	1,558	1,436	1,348
	$z'_{0,75\,sm}$ ...	1,75	0,98	0,547	0,06	−0,216	−0,404	−0,556
	$k'_{0,75\,m}$ ...	1,75	1,048	0,625	0,079	−0,332	−0,728	−1,17
$\lambda=1$	z'_{sd}	−2	−1,848	−1,719	−1,580	−1,493	−1,437	−1,397
	z_{ud}	−1	−1,012	−1,025	−1,05	−1,075	−1,103	−1,15
	k'_d	2	1,828	1,677	1,503	1,389	1,302	1,215
	z'_{sm}	2	0,962	0,402	−0,192	−0,55	−0,787	−1
	k'_m	2	1,029	0,46	−0,254	−0,846	−1,420	−2,1

Par contre, sauf pour $p_0 < 0{,}12$, $z'_{\lambda sm}$ est toujours inférieur à z_{um}, l'écart croissant avec la valeur de λ.

Conclusion. — Dans le cas des chambres d'équilibre calculées pour des manœuvres d'ouverture partielles, une prise de charge, intervenant à la suite d'un déclenchement à plein débit, alors que les oscillations du plan d'eau ne sont pas calmées peut provoquer une descente du plan d'eau très supérieure à celle que donne une manœuvre isolée d'ouverture à partir du repos : ainsi pour $\lambda=0{,}25$, le coefficient de majoration $k'_{0,25d}$ varie de 5 à 2,16 quand p_0 passe de o à 1.

FERROMAGNÉTISME. — *Relation entre la température d'un corps ferromagnétique et la chaleur dissipée à son intérieur par un champ alternatif.* Note de M. **Gustave Ribaud** et Mlle **Denise Bordier**.

Un corps ferromagnétique disposé dans un champ alternatif de fréquence élevée f s'échauffe sous le double effet des courants de Foucault et de l'hystérèse.

En ce qui concerne le premier échauffement, en admettant la perméabilité μ indépendante du champ, le calcul fournit aisément, pour la puissance W_f

dissipée, en tenant compte de l'expression de l'épaisseur de la couche de peau

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\rho}{\mu f}},$$

la valeur

(1) $$W_f = \frac{H_{\text{eff}}^2}{8\pi}\pi\, dh\sqrt{\mu\rho f}$$

(d, diamètre du cylindre; h, hauteur; ρ, résistivité).

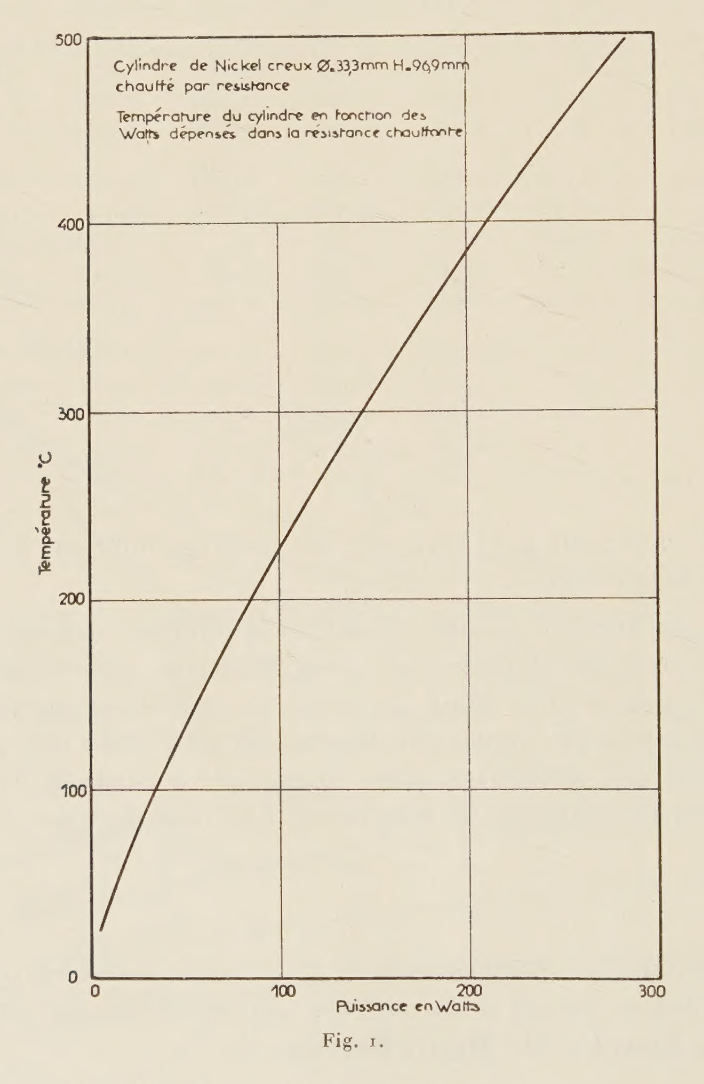


Fig. 1.

Quant à la chaleur dissipée par hystérèse, l'un de nous ([1]) a montré que sa valeur W_h est, par rapport à W_f, dans le rapport

$$\frac{W_h}{W_f} = \frac{2}{\pi}\,\frac{\text{aire du cycle}}{\text{aire du rectangle } H_m B_m}.$$

([1]) G. Ribaud, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 788.

De nombreuses mesures au voisinage de la température ordinaire nous ont confirmé que, du moins pour des champs relativement peu élevés, l'énergie totale dissipée est bien proportionnelle au carré du champ et qu'il est raisonnable, dans les diverses représentations des phénomènes, de considérer la variable $W_{\text{total}}/I^2_{\text{eff.}}$

Il nous a paru intéressant, en dehors de toute théorie, de rechercher l'influence de la température sur la chaleur totale W dissipée. Dans ce but, nous avons utilisé la technique suivante.

L'échantillon cylindrique ($d = 3{,}3$ cm ; $h = 9{,}7$ cm) est évidé et porte à son intérieur une résistance chauffante ; son épaisseur est prise nettement supérieure à celle de la couche de peau. On le dispose à l'intérieur de l'enroulement d'un four à haute fréquence ($f = 470$ kHz).

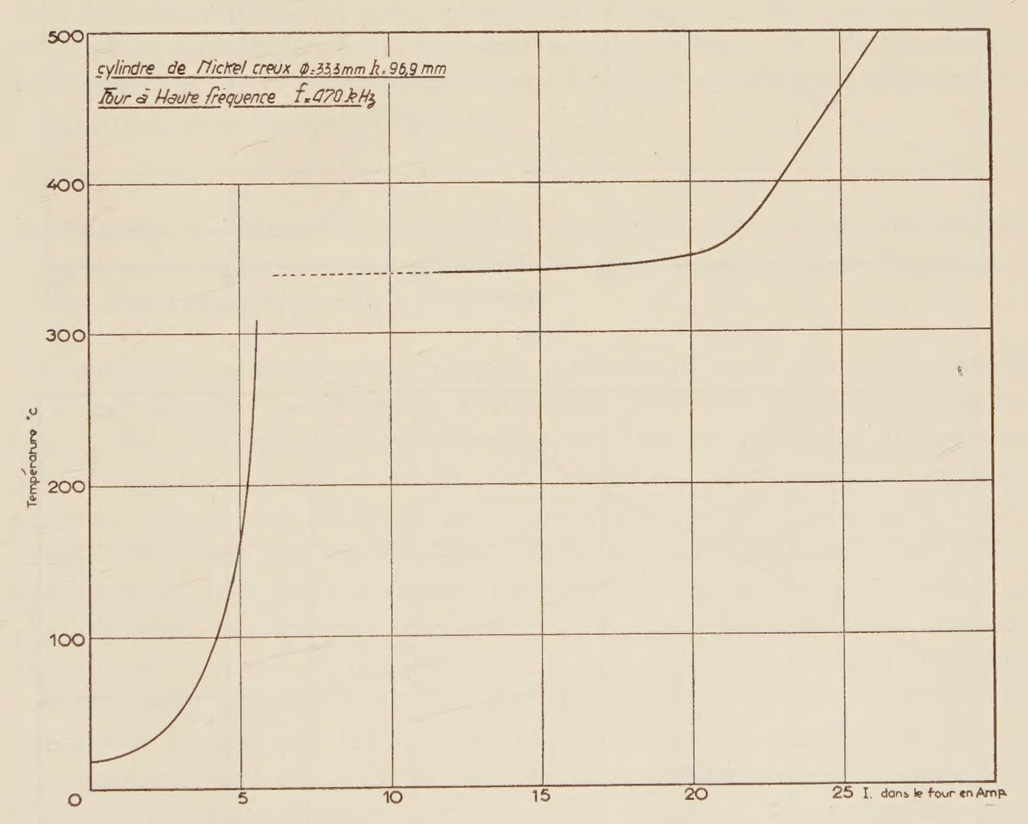


Fig. 2. — Température du cylindre creux, en fonction de l'intensité dans le four.

Dans une première série de mesures, on dissipe dans la résistance chauffante des puissances variables W et on trace la courbe des températures de régime prises par le cylindre (*fig.* 1). Dans une seconde série de mesures, sans modifier la position du cylindre, on fait passer dans l'enroulement du four divers

courants I de haute fréquence et l'on note, pour chaque courant, la température de régime atteinte par le cylindre (*fig.* 2) (2).

Partant des courbes précédentes, il est facile d'en déduire W/I^2 pour chaque température (3). Les figures 3 et 4 donnent le résultat pour le nickel et le fer

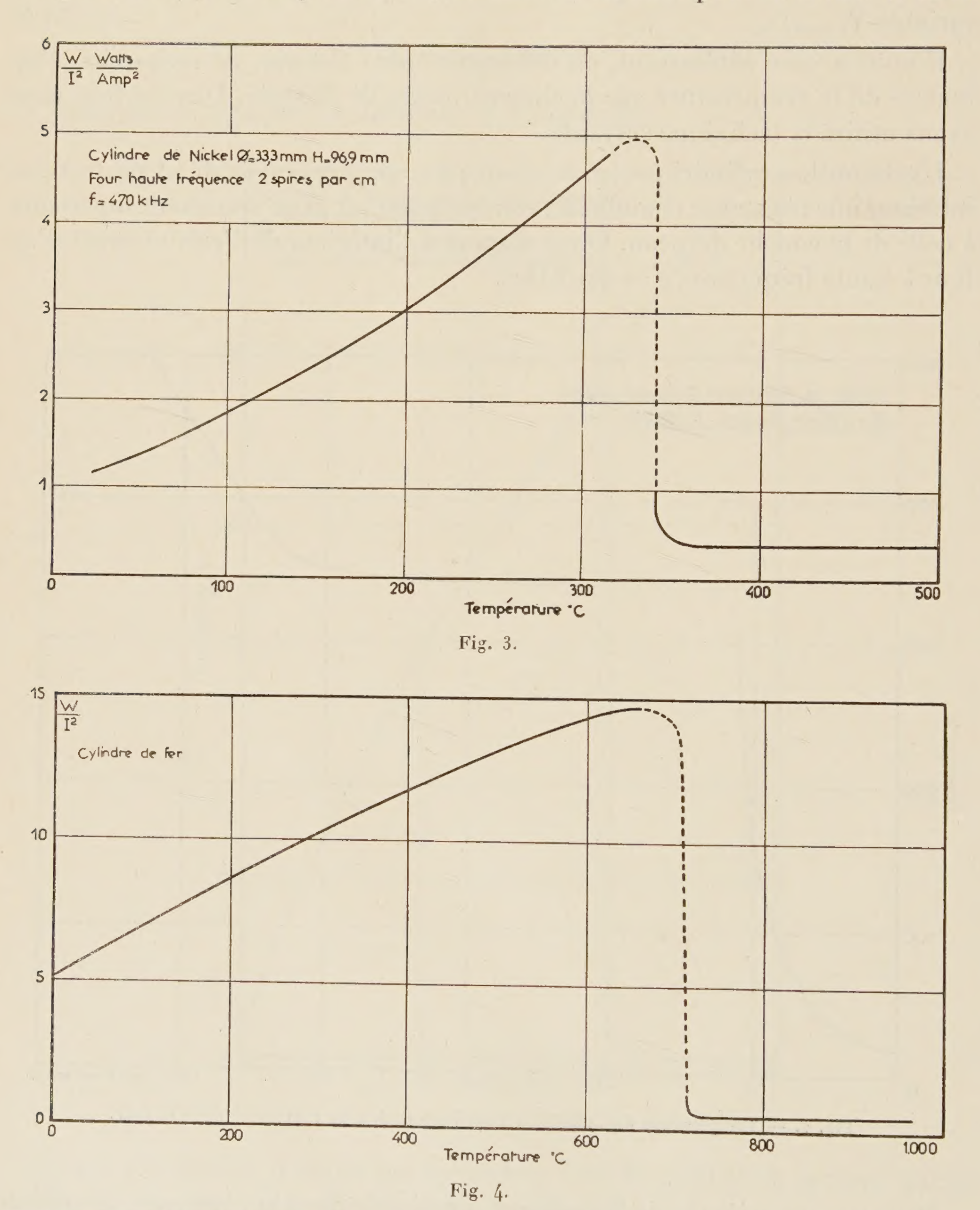


Fig. 3.

Fig. 4.

(2) Sur cette figure on remarquera le fait bien connu de la stabilisation de la température au point de Curie (340°C) pour des courants qui vont de 6 à plus de 15 A.

(3) Les mesures sur le fer ont été effectuées par MM. Maurice Leblanc et François Cabannes.

recuits ([4]). Sur la figure 3 on remarquera que la puissance dissipée dans Ni croît dans le rapport de 1 à 5 lorsqu'on passe de la température ambiante au point de Curie; en ce dernier point la puissance décroît brutalement pour tomber à la valeur correspondant au métal non magnétique, environ les 2/5 de celle du métal à froid et 1/12 de celle immédiatement au-dessous du point de Curie.

On peut se proposer de chercher à expliquer l'allure générale de la courbe. Si l'on se reporte aux mesures de Perrier ([5]) sur les propriétés magnétiques de Ni, on voit que la chaleur dissipée par hystérèse par unité de volume décroît jusqu'au point de Curie; comme par ailleurs nous allons voir que μ croît, c'est-à-dire que ε décroît, on est en droit de conclure que l'hystérèse ne peut expliquer l'accroissement de W/I^2.

En revanche les mesures de Perrier montrent que la perméabilité initiale croît de façon importante avec la température ($\mu \simeq 50$ à 20° et 280 à 330°); il semble bien qu'il faille voir là, conformément à la formule (1), l'explication de l'accroissement de l'énergie dissipée dans le métal, compte tenu également de l'augmentation de résistivité du métal.

NEUROLOGIE. — *Atrophie lamellaire du cervelet consécutive à une intoxication par l'oxyde de carbone.* Note de MM. **Georges Guillain**, **Ivan Bertrand** et Mme **Jean Godet-Guillain**.

Les troubles neurologiques cliniques et les lésions du névraxe consécutives aux intoxications par l'oxyde de carbone sont bien connus. Parmi ces lésions, les anatomo-pathologistes insistent surtout sur celles des noyaux gris centraux et spécialement du globus pallidus. L'ensemble du système nerveux central peut d'ailleurs présenter des atteintes cellulaires et vasculaires; elles ont été mentionnées dans les intoxications accidentelles humaines et dans les intoxications expérimentales chez les animaux. La participation du système cérébelleux est exceptionnellement signalée, aussi le cas, que nous rapportons, nous paraît mériter de retenir l'attention.

Nous avons observé, à la Clinique Neurologique de la Salpétrière, un homme de 61 ans qui, travaillant dans une usine de gazogène, subit une intoxication grave par l'oxyde de carbone ayant provoqué un coma profond. Il fut traité d'abord par le service d'urgence des pompiers, puis ensuite à l'hôpital; le coma persista 24 h. Lorsque, dix jours plus tard, le malade put se lever, nous avons constaté chez lui un syndrome cérébelleux.

([4]) Aux basses températures ont été également effectuées des mesures par une méthode calorimétrique directe.

([5]) *Arch. Sc. phys. et nat.*, 28, 1909, p. 6, 119 et 237.

Avant l'intoxication, cet ouvrier avait un état de santé normal. Le syndrome cérébelleux se caractérisait par des troubles de la marche et de l'équilibre avec exagération de la base de sustentation, par de la dysmétrie et de l'adiadococinésie, par des troubles de la parole qui était lente, scandée, difficile. On notait aussi l'aspect figé du visage, une certaine hypertonie aux membres inférieurs, des réflexes tendineux vifs sans signe de Babinski. Le liquide céphalo-rachidien était très légèrement modifié (0,30 d'albumine, 11 lymphocytes par millimètre cube). La réaction de Wassermann était négative dans le sang et dans le liquide céphalo-rachidien.

Le syndrome cérébelleux persista inchangé les mois suivants. Le malade mourut un an plus tard d'une autre maladie, une lymphadénie à évolution rapide.

L'examen anatomo-pathologique complet de tout le névraxe montra des lésions cérébelleuses très importantes que nous résumons. Il existe une atrophie du vermis qui épargne les hémisphères cérébelleux. L'atteinte myélinique est très accentuée dans toutes les régions du cervelet. Les pédoncules cérébelleux supérieurs et inférieurs, presque entièrement intacts, contrastent avec la pâleur diffuse de l'album dégénéré.

Les lésions neuro-ganglionnaires sont encore plus considérables que l'atteinte myélinique. Les cellules de Purkinje ont disparu dans toute la corticalité. Parallèlement à cette dégénérescence systématique, on observe un épaississement de la couche gliale d'Obersteiner. On reconnaît aussi une régression partielle des grains, surtout marquée au niveau du vermis supérieur, où elle entraîne une atrophie lamellaire. Les méninges cérébelleuses montrent une infiltration lymphocytaire irrégulière en rapport avec la désintégration sous-jacente. Toutes ces lésions définissent une atrophie cérébelleuse centripète (Bielschowsky), puisqu'elles touchent électivement les cellules de Purkinje.

Au niveau du noyau dentelé du cervelet, tandis que le hile constitué par le pédoncule cérébelleux supérieur est bien fourni en myéline, tout le feutrage extra-ciliaire apparaît d'une pauvreté extrême avec des foyers de nécrose spongieuse. Les fibres radiées, traversant les lames cellulaires du noyau dentelé, sont aussi très raréfiées et présentent souvent un aspect moniliforme. Les éléments neuro-ganglionnaires, numériquement conservés, montrent toutefois de nombreuses altérations. Les espaces vasculaires sont distendus par de petites hémorragies ou des débris lipopigmentaires.

Dans le bulbe rachidien, les dégénérescences neuroganglionnaires contrastent avec l'intégrité myélinique. Le complexe olivaire présente des lésions de lyse cellulaire et d'importantes périvascularites en contact immédiat avec les lames olivaires. Les parolives ne sont pas indemnes. Les destructions neuro-ganglionnaires se retrouvent dans les noyaux bulbaires à topographie dorsale. Les noyaux du trijumeau, de l'hypoglosse, les

noyaux de Deiters, la formation réticulée présentent des aspects variés d'homogénéisation, de fonte bulleuse, de chromatolyse, de liquéfaction.

En plus de ces lésions majeures du système cérébelleux, on constate, dans l'ensemble du névraxe, d'autres lésions déjà connues dans l'intoxication par l'oxyde de carbone. Dans la corticalité cérébrale, on note des dégénérations cellulaires diffuses et au voisinage de certains vaisseaux de véritables déserts cellulaires. L'axe blanc des circonvolutions et surtout le centre ovale montrent une raréfaction myélinique diffuse. Des lésions dégénératives s'observent aussi dans la corne d'Ammon.

Il existe des lésions des noyaux gris centraux, mais elles ne présentent ni l'intensité ni la systématisation (le double ramollissement pallidal) habituellement constatées dans les intoxications oxycarbonées. On remarque seulement, sur les préparations myéliniques, une pâleur du globus pallidus et du putamen. Les dégénérescences cellulaires des noyaux striés sont comparables à celles de l'écorce. Le thalamus par ailleurs est moins touché que le corps strié.

Les diverses formations commissurales (corps calleux, commissure blanche antérieure) sont normalement myélinisées, de même le segment rétrolenticulaire de la capsule blanche interne et les radiations optiques.

Dans le mésocéphale, la myélinisation est normale à l'exception d'un foyer spongieux, d'apparence pré-lacunaire, situé entre le locus niger et le système pédonculaire à droite. Il est remarquable de constater, au contact du locus niger, un processus dégénératif très intense, dont on ne voit pas l'analogue au niveau des corps striés. Dans le noyau rouge, existent quelques lésions cellulaires et une réaction gliale accentuée. Les noyaux du pont sont indemnes, mais la plupart des formations grises du plancher ventriculaire montrent une certaine proportion d'éléments dégénérés.

La présente observation anatomo-clinique réalise, à notre connaissance, le premier cas mentionné d'une atrophie lamellaire du cervelet en rapport avec une intoxication par l'oxyde de carbone. Dans ce cas, l'observation clinique avait montré les symptômes les plus caractéristiques d'un syndrome cérébelleux pur, apparu peu de jours après l'intoxication et ayant subsisté jusqu'à la mort du sujet survenu un an plus tard à la suite d'une maladie aiguë. L'examen anatomo-pathologique nous a montré non pas les lésions pallidales massives si fréquentes à la suite des intoxications oxycarbonées, mais seulement des lésions diffuses, relativement mineures, atteignant aussi bien le cortex cérébral que le corps strié. Nous avons constaté, par contre, une atteinte prédominante du cervelet, caractérisée par une dégénérescence massive des cellules de Purkinje et à un moindre degré des grains. A l'inverse des atrophies cérébelleuses hérédo-dégénératives, les lésions actuelles n'ont entraîné aucun retentissement appréciable sur les formations

myéliniques et les divers centres du rhombencéphale. Toutefois, l'atteinte du noyau dentelé apparaît en relation étroite avec la dégénérescence systématique des cellules de Purkinje.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Intégrales aléatoires de l'équation de la chaleur dans une barre infinie.* Note de M. **Joseph Kampé de Fériet**.

On démontre l'existence et l'on étudie les propriétés des intégrales aléatoires de l'équation de la chaleur dans une barre infinie, lorsque la température initiale donnée, au lieu d'être une fonction certaine, est une fonction aléatoire, choisie au hasard dans un espace de Banach.

1. La barre étant représentée par la droite $X(-\infty < x < +\infty)$, nous supposons que la température à l'instant initial est une fonction aléatoire de x; soit donc $(\Omega, \mathcal{F}, \mu)$ un espace de probabilité, $(X, \mathcal{G}, m)$ l'espace de mesure constitué par X, munie de la mesure de Lebesgue m.

Définition. — *La fonction aléatoire* $f(x, \omega)$ (à valeurs réelles sur $X \times \Omega$) *est de la classe* $\mathcal{L}^p(\alpha)$ *si* : $(H_1) f(x, \omega)$ *est mesurable par rapport à* $m \times \mu$; $(H_2) f(x, \omega) \in L^p(\Omega)$ *pour tout* $x \in X$; *soit* $M^p(x)$ *la valeur moyenne de* $|f(x, \omega)|^p$; $(H_3)\ \alpha(x) M^p(x) \in L(X)$. On suppose $p \geqq 1$, $\alpha(x) \geqq 0$, $\alpha(x) \in L(a, b)$ pour tout intervalle fini (a, b).

Par une combinaison des théorèmes de Tonelli et Fubini, on démontre le :

Lemme 1. — $f \in \mathcal{L}^p(\alpha) \Rightarrow \alpha(x) |f(x, \omega)|^p \in L(X)$, *sauf au plus pour* $\omega \in \Lambda$, *avec* $\mu(\Lambda) = 0$.

Lemme 2. — *Si* $\alpha_2 \leqq \alpha_1$, $f \in \mathcal{L}^p(\alpha_1) \Rightarrow f \in \mathcal{L}^p(\alpha_2)$.

2. Nous dirons que $u(x, t) \in \mathrm{Ch}$ dans un domaine ouvert Δ du plan (x, t) si : $(a)\ u(x, t)$ est continue dans Δ ; (b) les dérivées $u_t(x, t)$, $u_x(x, t)$, $u_{xx}(x, t)$ sont continues dans Δ; (c) en tout point de Δ : $u_t = u_{xx}$ (u vérifie l'équation de la chaleur).

Nous allons prouver l'existence de fonctions aléatoires appartenant presque sûrement à la classe Ch dans une bande $B(\tau)$, $0 < t < \tau \leqq +\infty$.

3. Théorème. — *Si* $f(x, \omega) \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$, *pour un* $a \geqq 0$, *l'intégrale*

$$(1)\qquad u(x, t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-y, t) f(y, \omega)\, dy, \qquad k(x, t) = (4\pi t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4t}}$$

appartient à la classe Ch *dans la bande* $B(1:4a)$, *sauf au plus si* $\omega \in \Lambda$, *avec* $\mu(\Lambda) = 0$. *En outre pour tout* $\omega_0 \in \Omega - \Lambda$,

$$(2)\qquad \lim_{t \to 0+} u(x, t, \omega_0) = f(x, \omega_0)$$

sauf au plus si $x \in E(\omega_0)$, $m E(\omega_0) = 0$.

La démonstration prend comme point de départ un théorème de Tycho-

noff ([1]) : soit

$$v(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-y, t)\, g(y)\, dy$$

alors $k(x, \tau) g(x) \in L(X) \Rightarrow v(x, t) \in \mathrm{Ch}$ dans $B(\tau)$.

Si $a > 0$, en vertu du lemme 1, l'inégalité de Hölder :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k\left(x, \frac{1}{4a}\right) |f(x, \omega)|\, dx \leq \left[\sqrt{\frac{\pi}{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} |f(x, \omega)|^p dx\right]^{\frac{1}{p}}$$

permet d'affirmer que la prémisse du théorème de Tychonoff est satisfaite pour $\tau = 1 : 4a$, quand $\omega \in \Omega - \Lambda$; donc $u(x, t, \omega) \in \mathrm{Ch}$ dans $B(1 : 4a)$ lorsque $\omega \in \Omega - \Lambda$. Si $a = 0$, $f \in \mathcal{L}^p(1) \Rightarrow f \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$, pour tout $a > 0$, d'après le lemme 2; prenons une suite décroissante $a_n \downarrow 0$, pour chaque a_n le raisonnement précédent permet d'affirmer que $u(x, t, \omega) \in \mathrm{Ch}$ dans $B(1 : 4a_n)$ sauf si $\omega \in \Lambda_n$; soit Λ la limite de la suite croissante d'ensembles Λ_n, de mesure nulle; on en conclut que si $\omega \in \Omega - \Lambda$, $u(x, t, \omega) \in \mathrm{Ch}$ dans le demi-plan $B(+\infty)$.

La seconde partie du théorème est une conséquence immédiate d'un théorème de E. C. Titchmarsh ([2]).

4. Si p est entier, les moments jusqu'à l'ordre p de la fonction aléatoire $u(x, t, \omega)$ se déduisent de ceux de la température initiale : soit $\gamma^p(x_1, \ldots, x_p)$ la valeur moyenne du produit $f(x_1, \omega) \ldots f(x_p, \omega)$ et $\Gamma^p(x_1, \ldots, x_p, t_1, \ldots, t_p)$ celle du produit $u(x_1, t_1, \omega) \ldots u(x_p, t_p, \omega)$; on a :

$$\Gamma^p(x_1, \ldots, x_p, t_1, \ldots, t_p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\prod_{j=1}^{j=p} k(x_j - y_j, t_j)\right] \gamma^p(y_1, \ldots, y_p)\, dy_1 \ldots dy_p;$$

il est intéressant de noter que $\Gamma^p \in \mathrm{Ch}$ par rapport à chaque couple (x_j, t_j) dans $B(1 : 4a)$.

5. On peut exprimer les hypothèses faites sur la température initiale sous une forme peut-être plus frappante : soit $\mathcal{A}_a^p$ l'espace de Banach constitué par l'ensemble de toutes les fonctions $g(x)$ telles que $e^{-ax^2} |g(x)|^p \in L(X)$; d'après le lemme 1, si $f \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$ la température initiale est (sauf pour un ensemble Λ de probabilité nulle) représentée par un point $\varphi \in \mathcal{A}_a^p$; par la correspondance $\omega \rightarrow \varphi = f(x, \omega)$, la mesure de probabilité μ induit une mesure λ dans $\mathcal{A}_a^p$: $\lambda(\Phi) = \mu[\varphi^{-1}(\Phi)]$, $\varphi^{-1}(\Phi) = \{\omega : f(x, \omega) \in \Phi\}$; l'espace de Banach devient ainsi lui-même un espace de probabilité $(\mathcal{A}_a^p, \mathcal{S}, \lambda)$. Le choix d'une température initiale $f(x, \omega)$ équivaut alors au choix d'un point φ dans $\mathcal{A}_a^p$ selon la loi de probabilité : Prob $[\varphi \in \Phi] = \lambda(\Phi)$, pour tout $\Phi \in \mathcal{S}$. Mais, en général,

([1]) A. Tychonoff, *Mat. Sbornik*, 42, 1935, p. 201.

([2]) *Introduction to the theory of Fourier Integral*, Oxford, 1937, theorem 16, p. 31.

$u(x, t, \omega) \in \mathcal{A}_a^p$ seulement si $a = 0$; en effet, on n'a $e^{-bx^2}|u(x, t, \omega)|^p \in L(X)$ que si $b \geq a : 1 - 4at$ et si $a > 0$, $b > a$ pour $0 < t < 1 : 4a$.

En imposant une condition moins restrictive que la condition $a = 0$ (et qui a l'avantage de ne pas écarter, comme celle-ci, les fonctions aléatoires stationnaires), on peut néanmoins obtenir que u appartienne au même espace de Banach que f : soit $\mathcal{B}^p$ l'espace de Banach tel que $(1 + x^2)^{-1}|g(x)|^p \in L(X)$; supposons que $f(x, \omega) \in \mathcal{L}^p(1 : 1 + x^2)$ alors $f \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$ pour tout $a > 0$; par conséquent $u(x, t, \omega) \in$ Ch dans le demi-plan $B(+\infty)$.

On montre aisément que $f \in \mathcal{B}^p \Rightarrow u \in \mathcal{B}^p$ pour tout $t > 0$; φ étant choisi selon la loi de probabilité λ dans $\mathcal{B}^p$, soit φ_t le point correspondant à $u(x, t, \omega)$; la correspondance $\varphi \to \varphi_t = T_t \varphi$ définit un semi-groupe abélien de transformations de $\mathcal{B}^p$ en lui-même, car $T_{t+s} = T_t T_s = T_s T_t$; ce semi-groupe est fortement continu.

Remarques de M. PIERRE LEJAY *au sujet de l'Année Géophysique Internationale.*

En qualité de Président du *Comité National pour la préparation de l'Année Géophysique Internationale*, M. **PIERRE LEJAY** rend compte à l'Académie de l'état d'avancement des travaux du Comité et de l'organisation qui a été mise sur pied en France (¹). Il s'exprime en ces termes :

A la séance du 15 juillet 1953, j'ai eu l'occasion de rendre compte de la réunion du Comité Spécial International de l'Année Géophysique, tenue à Bruxelles en 1953, au cours de laquelle les grandes lignes du programme de l'Année Géophysique avaient été arrêtées. J'avais exposé à cette époque le but visé qui n'était autre que de donner l'occasion d'obtenir, à l'échelle planétaire, une vue générale des phénomènes de la très haute atmosphère, par une concentration dans le temps, d'observations exécutées sur toute la surface de la Terre. On envisageait alors de coordonner les résultats de diverses disciplines : météorologie synoptique et météorologie physique, magnétisme, aurores polaires, rayons cosmiques, exploration par fusées et par techniques radioélectriques. Un projet avait été formé d'une organisation de prévisions et de diffusions d'informations qui devait présider à la désignation des « jours spéciaux » au cours desquels des observations plus serrées devraient être exécutées. Les grandes lignes du programme des observations de Longitudes et de Latitudes avaient été arrêtées. Enfin, j'avais exposé le plan de participation française établi par notre Comité National aux stations géophysiques de Tamanrasset,

(¹) Séance du 7 février 1955.

Bangui, Kerguelen, Tahiti, Terre Adélie et Colomb-Béchar ; aux stations astronomiques de Paris, Alger, Ksara, Tananarive, Tahiti et île Amsterdam.

Je voudrais aujourd'hui rendre compte des travaux de la deuxième réunion du Comité Spécial International tenue au mois de septembre dernier à Rome, des décisions qui ont été prises depuis par le Comité National et de l'avancement de la préparation des opérations françaises.

Tout d'abord, il convient de signaler l'extension apportée par la réunion de Rome au programme adopté à Bruxelles. A la lecture des rapports que les Comités Nationaux avaient rédigés sur la participation de chacun des pays, il apparut que l'ensemble des nations engagées dans la préparation de l'Année Géophysique jugeait opportun de profiter de la mise en place des stations dans les pays lointains pour exécuter des observations géophysiques dans des domaines ne se rapportant pas directement à la haute atmosphère mais où la même technique de concentration dans le temps des recherches expérimentales pourraient apporter des résultats que l'on ne pourrait obtenir dans les circonstances ordinaires.

C'est ainsi que le plan primitif fut étendu à certains problèmes de météorologie proprement dite, à certaines recherches de glaciologie et d'océanographie, ou aux recherches sur la répartition mondiale des foyers orageux. De nouvelles commissions furent ajoutées aux commissions formées à Bruxelles, pour préciser le programme dans ces nouveaux domaines.

Le travail de coordination des efforts des diverses nations ayant été exécuté, un groupe d'études spécial fut ensuite formé pour assurer une répartition aussi judicieuse que possible des stations d'observations, tandis qu'un autre groupe étudiait la coordination à assurer entre les 21 expéditions polaires antarctiques projetées.

Devant l'ampleur de l'effort international, dont le nombre des expéditions polaires suffit à donner une juste idée, corroborée par les renseignements obtenus sur les crédits engagés, difficiles à vérifier sans doute mais qui dépassent déjà certainement plusieurs dizaines de milliards pour l'ensemble des nations, il convient d'examiner la position française.

Comme on le sait, le Comité National formé par l'Académie, avait préparé, aussitôt après la réunion de Bruxelles, un programme provisoire, limité aux seules disciplines figurant alors au plan international. Ce projet, présenté au Gouvernement, prévoyait des dépenses de l'ordre de 1500 millions à répartir sur sept années budgétaires, de 1954 à 1960, dont la moitié environ correspondait aux frais nécessités par l'organisation des trois expéditions antarctiques prévues.

Malheureusement, la question ne put être examinée à temps pour que des crédits puissent être inscrits au budget de 1954. Pour éviter un arrêt complet irrémédiable des préparatifs, le Ministère de l'Éducation Nationale obtint cependant l'inscription de crédits modestes sous un libellé qui

n'engageait pas l'avenir, permettant ainsi de mettre sur pied l'organisation administrative et de commencer la préparation de l'expédition antarctique de 1955 ainsi que certaines installations urgentes des stations d'Afrique.

Ce n'est qu'au budget de 1955 que furent inscrits les premiers crédits importants, mais en diminution sensible sur ceux qui auraient permis l'exécution totale du programme prévu. Comme entre temps le Comité International avait demandé instamment à la France d'établir une station météorologique aux îles Crozet, qui occupent une position clé au centre de l'Océan Indien et aux îles Clipperton dans la partie Est du Pacifique, le Comité National se trouve de nouveau dans une situation embarrassante, puisqu'il voit d'une part les crédits, qui avaient été calculés au plus juste, réduits d'un tiers et, d'autre part, les responsabilités qu'il avait à prendre, accrues tant du fait de l'extension du programme que par une demande justifiée d'occupation de stations en territoire français. S'il lui est difficile d'accepter les décisions gouvernementales, de réduire le programme français et en particulier de supprimer les stations de Tahiti, d'Amsterdam et de Ksara pour les Longitudes, des Crozet et de Tahiti pour la Géophysique, il ne lui reste qu'à entreprendre de nouvelles démarches pour obtenir le complément nécessaire pour l'exécution d'un programme complet. En toute hypothèse, il a été décidé de maintenir en octobre 1955 le départ de l'expédition préparatoire en Terre Adélie.

Dans l'immédiat, il importait de hâter au maximum les préparatifs d'exécution. Le Comité National a formé dans ce but des Commissions chargées d'élaborer le programme définitif pour chaque discipline intéressée et d'en suivre le développement, tandis qu'un organisme d'exécution était constitué, dans le cadre du Centre National de la Recherche Scientifique qui a bien voulu accepter la gestion de l'opération. Cet organisme, qui a pris le nom de Comité Central des Expéditions Scientifiques du C. N. R. S., reçoit les crédits, examine et approuve les projets d'exécution présentés par des sous-comités, leur délègue les crédits nécessaires et en vérifie l'emploi, gardant la responsabilité directe des travaux exécutés dans la métropole, mais laissant l'initiative des réalisations Outre-Mer aux institutions locales mieux préparées à prendre les dispositions convenables. Ainsi le Sous-Comité Antarctique a-t-il été rattaché aux Expéditions Polaires Françaises, le Sous-Comité des Études Sahariennes à l'Institut de Physique du Globe d'Alger, le Sous-Comité des Expéditions Outre-Mer à l'Office de Recherches Scientifiques et Techniques Outre-Mer, le Sous-Comité des Terres Australes, chargé des Kerguelen, au Service des Terres Australes de la France d'Outre-Mer, etc.

La plupart de ces sous-comités sont déjà en pleine activité; les bâtiments sortent de terre en plusieurs stations; des instruments destinés à l'équi-

pement des stations sont en construction; l'équipement électrique des observatoires est en cours d'installation; tandis que s'accélère dans toute la mesure du possible les préparatifs de la première expédition polaire, et que s'opère le recrutement du personnel scientifique dont la formation doit être assurée d'ici deux ans. Il y a tout lieu d'espérer que nous serons dotés de moyens suffisants pour poursuivre en 1955 les installations. Les équipements scientifiques seront mis en place en 1956, leur rodage pourra ainsi s'effectuer dans les premiers mois de 1957, avant l'ouverture officielle des opérations au 1er juillet 1957.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Théodore de Karman** et Sir **William Lawrence Bragg** sont élus pour occuper deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

du Cinquième **Congrès international des Grands Barrages**, qui aura lieu à Paris, en mai et juin 1955;

du **Congrès du Centenaire de la Société de l'Industrie minérale**, qui se tiendra à Saint-Étienne, du 16 au 18 juin et à Paris, du 18 juin au 3 juillet 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° J. Gray. *Comment se meuvent les animaux.*

2° Paul Césari. *La logique et la science.*

3° Victor Thébault. *Questions d'arithmétique*, in *Mathesis*. Tome LXIII, nos 9-10.

4° *Travaux scientifiques de Louis-Daniel Beauperthuy, docteur en médecine des Facultés de Paris et de Caracas. Naturaliste français et Micrographe.*

ARITHMÉTIQUE. — *Classes récursivement fermées et fonctions majorantes.* Note (*) de M. **Daniel Lacombe**, présentée par M. Émile Borel.

Exposé d'une terminologie équivalente à celle de S. C. Kleene-Emil L. Post ([1]). Énoncé d'une proposition utilisée pour la démonstration d'un théorème paru dans une Note précédente ([2]).

1. Soit N l'ensemble de tous les entiers ≥ 0. Aucune ambiguïté n'étant à craindre, nous appellerons *fonction de p variables* (p entier quelconque ≥ 1) toute fonction définie sur N^p et à valeurs dans N. Nous désignerons par $[\mathfrak{Z}]_p$ l'ensemble des fonctions de p variables. Nous poserons, par définition :

$$\mathfrak{Z} = \bigcup_{p \geq 1} [\mathfrak{Z}]_p.$$

Nous appellerons *fonction* tout élément de $\mathfrak{Z}$ et *classe* tout sous-ensemble de $\mathfrak{Z}$. Pour toute classe $\mathcal{E}$ et tout entier $p \geq 1$, nous poserons par définition :

$$[\mathcal{E}]_p = \mathcal{E} \cap [\mathfrak{Z}]_p.$$

2. $\mathcal{E}$ étant une classe quelconque, nous appellerons *fermeture récursive* (en abrégé : *fermeture*) de $\mathcal{E}$, et nous noterons $\overline{\mathcal{E}}$, la classe composée de toutes les fonctions récursives en un nombre (fini) quelconque de fonctions de $\mathcal{E}$. Une classe $\mathcal{E}$ sera dite *récursivement fermée* (en abrégé : *fermée*) si l'on a $\mathcal{E} = \overline{\mathcal{E}}$. Une classe fermée $\mathcal{E}$ sera dite *monogène* si elle est la fermeture d'une classe réduite à une seule fonction : $\mathcal{E} = \overline{\{\varphi\}}$.

Nous désignerons par $\mathbf{Z}$ l'ensemble de toutes les classes fermées et par $\mathbf{Z}_M$ l'ensemble de toutes les classes fermées monogènes ($\mathbf{Z}_M \subset \mathbf{Z}$). $\mathbf{Z}$ et $\mathbf{Z}_M$ étant ordonnés par inclusion, $\mathbf{Z}$ constitue un réseau ([3]) et $\mathbf{Z}_M$ un semi-réseau supérieur ([4]). Il existe, d'autre part, un isomorphisme trivial entre $\mathbf{Z}_M$ et l'ensemble ordonné des degrés d'indécidabilité (ensemble désigné par $\mathbf{D}$ dans notre précédente Note).

3. Soit $\mathcal{F}$ une classe fermée quelconque. Considérons tous les prédicats P de deux variables dont la fonction caractéristique appartient à $\mathcal{F}$. Pour chacun

---

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 379-407.

([2]) D. Lacombe, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1108.

([3]) Pour deux éléments quelconques $\mathcal{E}$, $\mathcal{F}$ de $\mathbf{Z}$, on a

$$sup(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = \overline{\mathcal{E} \cup \mathcal{F}}; \qquad inf(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = \mathcal{E} \cap \mathcal{F}.$$

([4]) En effet, si les classes fermées $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ sont monogènes, il en est de même pour $\overline{\mathcal{E} \cup \mathcal{F}}$. Mais $\mathbf{Z}_M$ ne constitue pas un réseau, car l'intersection de deux classes fermées monogènes n'est pas forcément monogène (Kleene and Post, *loc. cit.*).

de ces prédicats P considérons le prédicat Q d'une variable défini par : $Q(x) \Leftrightarrow (Ey)\, P(x, y)$. Soit $\mathcal{G}$ la classe formée par les fonctions caractéristiques de tous ces prédicats Q. Nous appellerons *extension* de $\mathcal{F}$, et nous noterons $\mathcal{F}'$, la fermeture de $\mathcal{G}$. On définit $\mathcal{F}^{(i)}$ par récurrence (i entier quelconque ≥ 0) :

$$\mathcal{F}^{(0)} = \mathcal{F},$$
$$\mathcal{F}^{(i+1)} = (\mathcal{F}^{(i)})'.$$

Nous poserons enfin, par définition :

$$\mathcal{F}^{*} = \bigcup_{i \geq 0} \mathcal{F}^{(i)}.$$

4. Étant données deux fonctions φ et ψ d'une variable, nous dirons qne ψ *majore* φ s'il existe un nombre a tel qu'on ait, pour tout x :

$$x \geq a \rightarrow \varphi(x) \leq \psi(x).$$

Étant données deux classes $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ incluses à $[\mathcal{Z}]_1$, nous dirons que $\mathcal{F}$ *majore* $\mathcal{E}$ (ou que $\mathcal{E}$ est $\mathcal{F}$*-majorable*) si, pour toute fonction φ de $\mathcal{E}$, il existe une fonction ψ de $\mathcal{F}$ majorant φ. Si ψ peut être prise indépendante de φ (c'est-à-dire s'il existe une fonction de $\mathcal{F}$ majorant toutes les fonctions de $\mathcal{E}$), nous dirons que $\mathcal{E}$ est *uniformément* $\mathcal{F}$*-majorable*.

5. De la « forme normale de Kleene » on déduit aisément la proposition suivante :

Proposition I. — *Si la classe fermée $\mathcal{E}$ est monogène, alors $\mathcal{E}'$ est monogène et $[\mathcal{E}]_1$ est uniformément $[\mathcal{E}']_1$-majorable.*

Remarque. — Si la classe monogène $\mathcal{E}$ correspond au degré d'indécidabilité e, alors $\mathcal{E}'$ correspond au degré que Kleene et Post désignent par e'.

6. On peut démontrer, d'autre part, la proposition suivante :

Proposition II. — *Soient $\mathcal{E}$, $\mathcal{F}$, $\mathcal{M}$ trois classes fermées satisfaisant aux relations suivantes :*

(1) $\mathcal{E} \subset \mathcal{M}$.

(2) *$\mathcal{F}$ satisfait à l'une des trois conditions :*

(*a*) $\mathcal{F} = \mathcal{E}^{(i)}$ (*i entier* ≥ 0 *quelconque*);

(*b*) $\mathcal{F} = \mathcal{E}^{*}$;

(*c*) $\mathcal{F} \subset \mathcal{E}'$.

(3) *$[\mathcal{F}]_1$ est $[\mathcal{M}]_1$ — majorable.*

On a alors $\mathcal{F} \subset \mathcal{M}$.

Remarque A. — La démonstration est aisée pour les cas (2*a*) et (2*b*). Pour le cas (2*c*), il convient d'utiliser un théorème dû à Post et Kleene ([5]).

([5]) S. C. Kleene, *Introduction to Metamathematics* (New York, Amsterdam et Groningen, 1952) p. 293 (theorem XI) et p. 295 (theorem XI)*.

Remarque B. — Soit $\mathcal{E}$ la classe monogène engendrée par une fonction α $(\mathcal{E}=\overline{\{\alpha\}})$. Soit $\mathcal{F}$ une classe fermée satisfaisant à l'une des conditions $(2a)$, $(2b)$ ou $(2c)$ vis-à-vis de $\mathcal{E}$. Soit enfin β une fonction d'une variable majorant toutes les fonctions de $[\mathcal{F}]_1$. La proposition II montre que l'on a $\mathcal{F}\subset\overline{\{\alpha, \beta\}}$. Or $\overline{\{\alpha, \beta\}}$ est monogène (on montre que, quelles que soient les n fonctions $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$, la classe $\overline{\{\varphi_1, \ldots, \varphi_n\}}$ est monogène). C'est sous cette forme qu'on peut utiliser la proposition II pour démontrer les théorèmes contenus dans notre précédente Note.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les valeurs omises par une fonction méromorphe.* Note (*) de M. **Michel Hervé**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Un théorème du type de Picard pour fonctions méromorphes sur un domaine quelconque, considérées au voisinage d'un ensemble singulier de capacité nulle.

Introduction. — Soient $f(z)$ une fonction méromorphe (uniforme) sur un domaine D univalent, E un ensemble fermé de capacité nulle porté par la frontière C de D; pour $\zeta\in C$, soient $\Delta(\zeta)$ l'ensemble d'accumulation de $f(z)$ quand $z\to\zeta$, $z\in D$, et $R(\zeta)$ l'ensemble des valeurs prises par $f(z)$ en des points arbitrairement voisins de ζ; pour $\zeta_0\in E$, soit $\Gamma_E(\zeta_0)$ l'ensemble d'accumulation de $\Delta(\zeta)$ quand $\zeta\to\zeta_0$, $\zeta\in C-E$ [1].

On sait que l'ensemble des valeurs exceptionnelles au point ζ_0 [c'est-à-dire $\notin R(\zeta_0)$] contenues dans une composante connexe de $(\Delta-\Gamma_E)(\zeta_0)$ [2] est de capacité intérieure nulle [3], mais aussi qu'il comprend au plus deux valeurs dans plusieurs cas : E réduit au point ζ_0 [4]; E dénombrable [à moins que $f(z)$ ne soit méromorphe sur un domaine plus grand que D, obtenu en ajoutant à D certains points de E] [5]; D simplement connexe [6]. Le but de cette Note est une extension du dernier résultat cité.

Notations. — Supposons que chaque point de E appartienne à un continu non ponctuel disjoint à D, et qu'une composante connexe Ω de $(\Delta-\Gamma_E)(\zeta_0)$ contienne trois valeurs $w, w', w^*\notin R(\zeta_0)$: U est un ensemble ouvert simplement connexe contenant w, w', w^* et $\bar{U}\subset\Omega$; $r_0>0$ est tel, d'une part que $|z-\zeta_0|\leq r_0$ et $z\in D$ entraînent $f(z)\neq w, w', w^*$, d'autre part que $|\zeta-\zeta_0|\leq r_0$ et $\zeta\in C-E$ entraînent $\bar{U}\cap\Delta(\zeta)$ vide; alors [5] $|\zeta-\zeta_0|<r_0$ et $\zeta\in E$ entraînent, soit $\Delta(\zeta)\supset\bar{U}$

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) Les ensembles $\Delta(\zeta)$, $R(\zeta)$, $\Gamma_E(\zeta_0)$ sont souvent notés : $S_\zeta^{(D)}$, $R_\zeta^{(D)}$, $S_{\zeta_0}^{*(C)}$.

(2) Qui est un ensemble ouvert : M. Tsuji, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 19, 1943, p. 60.

(3) S. Kametani, *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 17, 1941, p. 429.

(4) K. Kunugui, *Jap. Jour. Math.*, 18, 1942, p. 3.

(5) M. Hervé, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2170.

(6) K. Noshiro, *J. Math. Soc. Japan*, 1, 1950, p. 275.

[l'ensemble de ces points ζ sera noté $E(U)$] soit $U \cap \Delta(\zeta)$ vide. Traçons dans U une courbe simple fermée V laissant w à son extérieur, w' et w^* à son intérieur, puis une courbe simple fermée V' intérieure à V, laissant w^* à son extérieur et w' à son intérieur; soit (V, V') l'ensemble ouvert intérieur à V et extérieur à V'. (Les figures qui viennent d'être définies peuvent être supposées entièrement à distance finie).

LEMME. — *Si* L *est une courbe simple fermée tracée dans le cercle* $|z-\zeta_0| \leq r_0$, *ne passant par aucun point de* E *et laissant à son intérieur au moins un point de* $E(U)$, *alors l'ensemble ouvert* G *des points* z *intérieurs à* L *tels que* $z \in D$ *et* $f(z) \in (V, V')$ *a au moins une composante connexe d'ordre de connexion infini.*

Pour tout ζ intérieur à L et appartenant à $E(U)$, $w^* \in (\Delta - \Gamma_E - R)(\zeta)$, donc (7) w^* est valeur asymptotique de $f(z)$ en des points de E arbitrairement voisins de ζ; ainsi l'on peut tracer dans D un arc γ intérieur à L tel que $z \in \gamma$ entraîne $f(z) \in (V, V')$; supposons que la composante connexe δ de G qui contient γ soit d'ordre de connexion fini, soient $\chi_1, \ldots, \chi_q$ les continus complémentaires à δ autres que celui qui contient ∞ : χ_j ne peut être réduit à un point de E, sans quoi ce point χ_j vérifierait $\Delta(\chi_j) \subset \overline{(V, V')}$, incompatible à la fois avec $\Delta(\chi_j) \supset \overline{U}$ et avec $U \cap \Delta(\chi_j)$ vide; dans chaque χ_j on peut donc trouver $z_j \notin E$.

Soient alors μ une mesure positive portée par E, dont le potentiel $U^\mu(z)$ vaille $+\infty$ sur E (8), $m = \underset{1 \leq j \leq q}{\operatorname{Max}} U^\mu(z_j)$: si l est une courbe simple fermée tracée dans δ sur laquelle $U^\mu(z) > m$, l'intérieur de l fait partie de δ; par suite chaque composante connexe $\delta_p(\lambda)$ de l'ensemble ouvert des points $z \in \delta$ tels que $m < U^\mu(z) < \log \lambda$ est simplement connexe, alors que $(V, V') - w^*$ est triplement connexe et que $z \in \delta_p(\lambda)$ entraîne $f(z) \in (V, V') - w^*$: c'est impossible (6).

THÉORÈME. — *Si chaque point de* E *appartient à un continu non ponctuel disjoint à* D, *une composante connexe de* $(\Delta - \Gamma_E)(\zeta_0)$ *contient au plus deux valeurs exceptionnelles au point* ζ_0.

Supposons le contraire : L étant par exemple une circonférence de centre ζ_0, dans l'ensemble G du lemme on peut tracer deux courbes simples fermées L_1^1, L_1^2 extérieures l'une à l'autre et dont l'intérieur ne fasse pas partie de G ; si $x \in D$ est un point-frontière de G intérieur à L_1^j ($j = 1$ ou 2), $f(x) \in V$ (resp. V'), on peut joindre les points w (resp. w') et $f(x)$ par un arc A tracé dans U et extérieur à V (resp. intérieur à V') et faire décrire à z un arc issu de x tel que $f(z)$ décrive A à partir de $f(x)$: sur cet arc on peut trouver une suite de points ayant pour limite un point de $E(U)$.

Ainsi, chaque L_1^j laisse à son intérieur au moins un point de $E(U)$, ce qui permet d'appliquer à nouveau le lemme en remplaçant V par une courbe V_1 intérieure à V qui laisse w^* et V' à son intérieur, et V' par une courbe V_1' intérieure

(7) K. NOSHIRO, *J. Fac. Sc. Hokkaido*, 6, 1938, p. 217.

(8) G. C. EVANS, *Monats. Math. Phys.*, 43, 1936, p. 419.

à V_1 qui laisse $w^\star$ à son extérieur et V^l à son intérieur : dans l'ensemble ouvert G_1^j des points z intérieurs à L_1^j tels que $z \in D$ et $f(z) \in (V_1, V_1')$, on peut tracer deux courbes simples fermées $L_2^{j_1}$, $L_2^{j_2}$ extérieures l'une à l'autre et dont l'intérieur ne fasse pas partie de G_1^j, et ainsi de suite; on peut choisir les courbes successives V_n, V_n' de manière qu'elles aient pour limite commune une courbe $V^\star$ passant par $w^\star$.

Soit K (resp. K_1^j, $K_2^{j_1}$, ...) le continu formé de L (resp. L_1^j, $L_2^{j_1}$, ...) et son intérieur : pour chaque suite d'entiers j_n égaux à 1 ou 2, les continus décroissants $K_n^{j_1 j_2 \ldots j_n}$ ont en commun un continu non vide $K^\star$ dont tout point-frontière y vérifie, soit $y \in E(U)$, soit $y \in D$ et $f(y) \in V^\star$; d'ailleurs la frontière de $K^\star$ ne peut se réduire, ni à un point de $E(U)$ d'après l'hypothèse du théorème, ni à un point de D puisque chaque $K_n^{j_1 j_2 \ldots j_n}$ contient au moins un point de l'ensemble fermé E. Ainsi $f(z)$ prend, sur la partie de la frontière de $K^\star$ située dans D, toutes les valeurs appartenant à un certain arc $v^\star$, non ponctuel, de $V^\star$.

Or les suites j_n forment un ensemble ayant la puissance du continu, donc aussi les continus $K^\star$, qui sont deux à deux disjoints, et les arcs $v^\star$ de $V^\star$; ainsi $f(z)$ prend, en une infinité non dénombrable de points distincts, une même valeur appartenant à $V^\star$, ce qui est absurde.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Formule de Taylor pour un polynome à plusieurs indéterminées sur un anneau de caractéristique* $p > 0$. *Application à la détermination des surfaces ayant avec leur plan tangent générique un contact d'ordre* > 2. Note de M. **Pierre Boughon**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit A un anneau (commutatif) de caractéristique $p > 0$, et $A[X_1, \ldots, X_n] = A[X]$ l'anneau des polynomes à n indéterminées sur A.

f étant un élément de $A[X]$ et $Y_1, \ldots, Y_n$ étant n nouvelles indéterminées sur A, algébriquement indépendantes sur $A[X]$, on peut écrire :

$$f(X+Y) = f(X_1+Y_1, \ldots, X_n+Y_n) = \sum_{m=0} \mathcal{Y}_m(X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n) = \sum_{m=0} \mathcal{Y}_m(X, Y)$$

$\mathcal{Y}_m$, élément de $A[X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n] = A[X, Y]$, étant l'ensemble des termes de degré m par rapport à l'ensemble des Y_i de $f(X+Y)$.

Posons :

$$\mathcal{Y}_m(X, Y) = \sum_{a_1 + \ldots + a_n = m} Y_1^{a_1} \ldots Y_n^{a_n} \frac{\Delta_m f(X_1, \ldots, X_n)}{\Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}}.$$

Les $\Delta_m / \Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}$ sont des endomorphismes du A-module $A[X]$.

Considérons le cas particulier où $m = p^s$ et posons

$$\frac{\Delta_{p^s}}{\Delta X_i^{p^s}} = \frac{D_s}{DX_i}, \tag{1}$$

D_s/DX_i est nul dans $A[X_1, \ldots, X_i^{p^{s+1}}, \ldots, X_n]$ et pour tout élément de $A[X]$ de degré $< p^s$ par rapport à X_i. Il est également nul pour tout élément de $A[X_1, \ldots, \hat{X}_i, \ldots, X_n]$ et par conséquent ([1]), on a le théorème :

THÉORÈME 1. — *Si f est un polynome quelconque de* $A[X]$ *et g un polynome quelconque de* $A[X_1, \ldots, X_i^{p^s}, \ldots, X_n]$, *on a*

$$\frac{D_s}{DX_i}(f.g) = \frac{D_s(f)}{DX_i}.g + f.\frac{D_s(g)}{DX_i}.$$

THÉORÈME 2. — *Soit $m = m_0 + m_1.p + \ldots + m_h.p^h$ le développement p-adique de l'entier m.*

$$\frac{D_s}{DX_i}X_j^m = \begin{cases} 0 & \textit{pour } j \neq i \\ m_s.X_i^{m - m_s p^s} & \textit{pour } j = i. \end{cases}$$

Les D_s/DX_i sont donc des semi-dérivées partielles de hauteur s ([2]).

THÉORÈME 3. — *Soit $a_i = \alpha_{i,0} + \alpha_{i,1}.p + \ldots + \alpha_{i,s_i}.p^{s_i}$ le développement p-adique de l'entier a_i.*

On a :

$$\frac{\Delta m}{\Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}} = \prod_{i=1}^{n} \left[\frac{1}{(\alpha_{i,0})!}\left(\frac{D_0}{DX_i}\right)^{\alpha_{i,0}} \cdots \frac{1}{(\alpha_{i,s_i})!}\left(\frac{D_{s_i}}{DX_i}\right)^{\alpha_{i,s_i}} \right]$$

(avec la convention : $(D_s/DX_i)^0 = 1$). Considérons un monôme de $A[X]$, soit $X_1^{b_1} \ldots X_n^{b_n}$.

Soit $b_i = \beta_{i,0} + \ldots + \beta_{i,t_i}.p^{t_i}$ le développement p-adique de b_i.

$$(X_1 + Y_1)^{b_1} \ldots (X_n + Y_n)^{b_n} = \sum_{a_1 \le b_1, \ldots, a_n \le b_n} Y_1^{a_1} \ldots Y_n^{a_n} X_1^{b_1 - a_1} \ldots X_n^{b_n - a_n} \prod_{i=1}^{n} \left[\binom{\beta_{i,0}}{\alpha_{i,0}} \cdots \binom{\beta_{i,t_i}}{\alpha_{i,t_i}} \right]$$

et par conséquent :

$$\frac{\Delta_m(X_1^{b_1} \ldots X_n^{b_n})}{\Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}} = X_1^{b_1 - a_1} \ldots X_n^{b_n - a_n} \prod_{i=1}^{i=n} \left[\binom{\beta_{i,0}}{\alpha_{i,0}} \cdots \binom{\beta_{i,t_i}}{\alpha_{i,t_i}} \right].$$

Le théorème 3 s'en déduit sans difficulté.

2. La recherche des surfaces ayant avec leur plan tangent générique un contact d'ordre > 2 est essentiellement équivalente à la recherche des polynomes $f \in A[X]$ tels que $\mathcal{Y}_2 = 0$.

C'est ce problème que nous traitons.

$$\mathcal{Y}_2(X, Y) = \sum_{a_1 + \ldots + a_n = 2} Y_1^{a_1} \ldots Y_n^{a_n} \frac{\Delta_2 f(X_1, \ldots, X_n)}{\Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}}.$$

([1]) DIEUDONNÉ, *Archiv. Mathematik*, 2, 1949-1950, Heft 5.

([2]) DIEUDONNÉ, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1319.

1° p *est* > 2. Tous les a_i étant $\leqq 2$, $a_i = \alpha_{i,0}$ et

$$\frac{\Delta_2}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = \prod_{i=1}^{i=n} \frac{1}{(a_i)!}\left(\frac{D_0}{DX_i}\right)^{a_i} = \prod_{i=1}^{i=n} \frac{1}{(a_i)!}\,\frac{\partial^{a_i}}{\partial X_i^{a_i}}.$$

et par conséquent f est nécessairement de l'une des formes suivantes :

a. $f \varepsilon A$;

b. $f \varepsilon A[X^p]$;

c. f est de degré 1 par rapport à chacun des X_i;

d. Il existe n polynomes $\varphi_i \varepsilon A[X^p]$ tels que : $f = \sum_{i=1}^{i=n} X_i\,\varphi_i(X)$.

La réciproque est immédiate.

2° $p = 2$:

$$\frac{\Delta_2}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = \begin{cases} \dfrac{D_0}{DX_i}\,\dfrac{D_0}{DX_j} & \text{pour } i \neq j. \\ \dfrac{D_1}{DX_i} \end{cases}$$

où f est alors nécessairement de l'une des formes suivantes :

a. $f \varepsilon A$;

b. f est de degré 1 par rapport à chacun des X_i;

c. $f \varepsilon A[X^4]$;

d. Il existe n polynomes $\varphi_i \varepsilon A[X^4]$ tels que : $f = \sum_{i=1}^{i=n} X_i\,\varphi_i(x)$.

La réciproque est immédiate.

On notera que dans l'un et l'autre cas, l'indice du premier des $\mathcal{Y}_m$ non nul est une puissance de p.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Termes variationnels dans le modèle limite central.* Note de M. **Michel Loève**, présentée par M. Henri Villat.

Relations entre propriétés limites des suites de variables aléatoires uniformément asymptotiquement négligeables et propriétés limites des termes variationnels de ces suites; les résultats énoncés étendent et complètent ceux relatifs aux extrema de ces suites donnés dans une Note précédente (1).

Soient k, r, $s = 1, 2, \ldots, k_n$ où $k_n \to \infty$; sauf mention contraire, les limites sont prises pour $n \to \infty$. Soient $X_{n,k}$ des variables aléatoires à fonctions de distribution $F_{n,k}(x)$, indépendantes pour chaque n fixe, et telles que $X_{n,k} \to 0$ en probabilité uniformément en k. Soient $Y_{n,1} \leqq Y_{n,2} \leqq \ldots \leqq Y_{n,k_n}$ les termes

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1585.

variationnels de la suite $X_{n,1}, X_{n,2}, \ldots, X_{n,k_n}$, de sorte que $Y_{n,1} = \min\limits_k X_{n,k}$ et $Y_{n,k_n} = \max\limits_k X_{n,k}$; posons $Y_n^s = Y_{n,k_n-s+1}$.

Soit $L_n(x) = \sum\limits_k F_{n,k}(x)$ ou $\sum\limits_k \{F_{n,k}(x) - 1\}$, suivant que $x < 0$ ou $x > 0$. La convergence « faible » des suites de fonctions sera une convergence en tout point de continuité de la fonction limite, et sera désignée par $\xrightarrow{f}$. Les hypothèses ci-dessous relatives à $L_n(x)$ sont autant de conditions nécessaires de convergence limite centrale (²).

1° *Si* $\liminf\limits_n [r/k_n,\ 1-(r/k_n)] > 0$ [par exemple, si $(r/k_n) \to \rho$ avec $0 < \rho < 1$], *alors* $Y_{n,r} \to 0$ *en probabilité.*

Si de plus la série $\Sigma 1/k_n^2$ *converge* (par exemple, si $k_n \geq n^{\frac{1}{2}} \log n$) *alors* $Y_{n,r} \to 0$ *presque sûrement.*

2° *Si*

(H) $L_n(x) \xrightarrow{f} L(x)$ *pour tout* $x > 0$,

alors, pour tout r fixe,

(C) *la loi de* $Y_{n,r}$ *converge vers la loi à fonction de distribution*

$$G_r(x) = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^{L(x)} y^{r-1} e^{-y} \, dy \text{ ou } 1,$$

suivant que $x < 0$ *ou* $x > 0$.

Si

(H′) $L_n(x) \xrightarrow{f} L(x)$ *pour tout* $x > 0$,

alors, pour tout s fixe,

(C′) *la loi de* Y_n^s *converge vers la loi à fonction de distribution*

$$G^s(x) = 0 \text{ ou } \frac{1}{\Gamma(s)} \int_{-L(x)}^{+\infty} y^{s-1} e^{-y} \, dy,$$

suivant que $x < 0$ *ou* $x > 0$.

3° (H) *et* (H′) *ont lieu si, et seulement si, pour un r et un s fixes,* (C) *et* (C′) *ont lieu.*

Sous ces conditions équivalentes, pour tout r et tout s fixes, les variables aléatoires $Y_{n,r}$ *et* Y_n^s *sont asymptotiquement indépendantes, et la loi de* $Y_n^s - Y_{n,r}$ *converge vers la loi composée des lois à fonction de distribution* $G^s(x)$ *et* $1 - G_r(-x)$.

Remarques. — 1. Les lois limites ci-dessus ne sont pas nécessairement celles de variables aléatoires. Elles le sont lorsque $L(x) \to 0$ pour $x \to \pm\infty$, et elles sont continues à l'origine si $L(x) \to +\infty$ pour $x \uparrow 0$, $L(x) \to -\infty$ pour $x \downarrow 0$.

(²) *Voir* Michel Loève, *Probability theory*, Van Nostrand, New York 1955 (signalons quelques modifications : p. 498, *ajouter* Blanc-Lapierre et Fortet, *Fonctions aléatoires*, Masson, Paris 1954; p. 152, 13ᵉ ligne avant « *a. s.* » *ajouter* « intégrable »; p. 72, 23ᵉ ligne *supprimer* « *if*, and » et l'alinéa suivant).

2. On obtient également les lois jointes des $Y_{n,r}$ et $Y_{n,r'}$, des Y_n^s et $Y_n^{s'}$ (pour r, r', s, s' fixes), etc.

Soit $\psi(u) = \lim_{x \to \infty} \psi^x(u)$, où u varie sur la droite réelle et $\psi^x(u)$ est définie pour $x > 0$ par

$$\psi^x(u) = iau - \frac{b^2}{2} u^2 + \int_{-\infty}^{x} \left(e^{iux} - 1 - \frac{iux}{1 + x^2} \right) d\mathrm{L}(x);$$

la fonction $\mathrm{L}(x)$ est une fonction de P. Lévy, et l'origine est exclue de l'intervalle d'intégration.

Pour simplifier, nous supposons que la fonction $\mathrm{L}(x)$ est continue pour $x > 0$ avec $\mathrm{L}(x) \to -\infty$ lorsque $x \downarrow 0$, et considérons des fonctions $g(x)$ suffisamment régulières. Dans ces conditions

4° *Si la loi de* $S_n = \sum_k X_{n,k}$ *converge vers la loi (nécessairement infiniment décomposable) à log. de fonction caractéristique* $\psi(u)$, *alors la loi de* $g(Y_n^1) S_n$ *converge vers la loi à fonction caractéristique*

$$\int_0^{+\infty} \exp\left[iug(x)\, x + \psi^x(ug(x))\, d(\exp[\mathrm{L}(x)])\right].$$

Remarques. — 1° On obtient des résultats analogues pour les lois jointes de $g(Y_n^1)$ et S_n, et on peut partir de $Y_{n,1}$ ou $\max_k |X_{nk}|$ au lieu de Y_n^1.

2° Ce qui précède s'applique, avec simplifications, aux termes variationnels correspondant aux $|X_{n,k}|$.

3° Signalons le cas particulier des suites de sommes normées de variables aléatoires X_1, X_2, ... (et lois limites des S_n de classe L de Paul Lévy); lorsque X_1, X_2, ... sont identiquement distribuées (donc les lois limites des S_n sont stables) — les termes variationnels sont d'habitude étudiés dans ce cas seulement, les propriétés énoncées contiennent des résultats de Darling [3] et de Gnedenko [4].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les problèmes de communications métriques.*

Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Joseph Pérès.

On dira qu'un problème de communications est *métrique* (opposé à *discret* ou *booléen*) si la fonction de perte est une forme quadratique définie $\mathcal{L}(\xi - x)$ ne s'annulant que pour $\xi = x$, entre les vecteurs ξ et x qui représentent respectivement l'*état à transmettre* et l'*état décodé* (on dit aussi : *estimé*) [1].

---

(3) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1952, p. 95-107.

(4) *Ukraïn. Matem. Journ.*, 5, 1953, p. 291-298.

(1) B. Mandelbrot, *Publ. Inst. Stat. Univer. Paris*, 2, 1953, p. 55.

Dans ce cadre rentrent évidemment les problèmes classiques d'estimation (et ceux propres aux séries temporelles) mais aussi l'analyse discriminative ([2]) et la Théorie des « D^2-statistics » de P. C. Mahanalobis ([3]).

On supposera désormais que ξ possède une distribution *a priori*.

Dans la pratique la transmission de l'état de ξ comportera les étapes suivantes :

1° une *partition du domaine de variation* Ω de ξ en sous-domaines disjoints $\Omega_i (i \in I)$;

2° l'*émission d'un message* $\mu_i (i \in I)$ repérant de façon codée celui des Ω_i qui contient ξ dans l'épreuve considérée;

3° la *transmission de* μ_i qui, reçu sous forme d'un message $m_j (j \in J)$, n'est identique à μ_i que si la transmission est exempte de bruit;

4° *Le décodage de* m_j c'est-à-dire l'attribution à tout m_j d'une valeur estimée x_j telle qu'en moyenne (à la fois sur la répartition *a priori* de ξ et la répartition des erreurs de transmission), $\mathcal{L}(\xi - x)$ soit minimum.

On introduira les notations suivantes :

$P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $\mu = \mu_i$ et $m = m_j$;

$\pi_i = \sum_j P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $\mu = \mu_i$;

$p_j = \sum_j P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $m = m_j$;

E_i, opérateur de moyenne conditionnelle quand $\mu = \mu_i$;

E^j, opérateur de moyenne conditionnelle quand $m = m_j$;

$E = \sum_i \pi_i E_i = \sum_j p_j E^j$;

$\eta_i = E_i \xi$, valeur moyenne (*a priori*) de ξ quand $\mu = \mu_i$;

$y_j = E^j \xi$, valeur moyenne (*a posteriori*) de ξ quand $m = m_j$.

Évidemment :

$$E y = E \eta = E \xi.$$

On supposera pour simplifier que $\mathcal{L}(\xi - x)$ est la norme du vecteur $\xi - x$, c'est-à-dire que les erreurs sur toutes les composantes ont la même pondération.

1° *Le décodage est optimal quand on choisit pour chaque* x_j *la valeur* y_j ([4]) :

En effet

$$E(\xi - x)^2 = E(\xi - \eta + \eta - x)^2 = \Sigma \pi_i E_i (\xi - \eta_i)^2 + 2 \sum_i \pi_i E_i (\xi - \eta_i)(\eta_i - x) + E(\eta - x)^2.$$

([2]) R. A. Fisher, *Ann. Eug.*, 7, 1936, p. 179.

([3]) *J. Asiat. Soc. Beng.*, 26, 1930, p. 541.

([4]) Ceci généralise : le théorème II.2-2 dans D. Blackwell et M. A. Girshick, *Theory of Games*, New-York, 1954, p. 299.

Le premier terme est indépendant de la transmission et du décodage et est égal à $E(\xi-\bar{\xi})^2-E(\eta-\bar{\xi})^2$. Le second terme est nul puisque, pour chaque μ_i, les vecteurs $\xi-\eta_i$ et η_i-x sont indépendants et que le premier d'entre eux a une valeur moyenne nulle. Le troisième terme s'écrit encore : $\sum_j p_j[E^j(\eta)^2-2x_jE^j\eta+x_j^2]$ et atteint bien son minimum : $E(\eta-\bar{\xi})^2-E(y-\bar{\xi})^2$ pour $x_j=E^j\eta=y_j$. On observera que si Ω est décomposable en sous-espaces $\Omega^{(\alpha)}$ tels que les projections correspondantes $\xi^{(\alpha)}$ de ξ soient indépendantes et que l'on effectue le codage et la transmission de telle sorte que les erreurs soient indépendantes elles aussi, alors, d'une part x est une somme de vecteurs indépendants $y^{(\alpha)}$, d'autre part $E(\xi-x)^2$ est une somme de termes de même forme relatifs à chacune des projections.

Il est logique de normaliser $E(\xi-x)^2$ et de considérer comme mesure de l'efficacité de l'ensemble du processus de communication le rapport

$$\lambda=1-\frac{E(\xi-x)^2}{E(\xi-\bar{\xi})^2}.$$

Les résultats précédents montrent alors que la valeur maximum de λ est de la forme $\varkappa\tau$ où les coefficients

$$\varkappa=\frac{E(\eta-\bar{\xi})^2}{E(\xi-\bar{\xi})^2} \quad \text{et} \quad \tau=\frac{E(y-\bar{\xi})^2}{E(\eta-\bar{\xi})^2}$$

sont toujours compris entre 0 et 1.

Le premier ne dépend que de la partition $\{\Omega_i\}$ et exprime donc la perte d'information due au groupage qui remplace les ξ par les η [*cf.* ([5])]. Le second au contraire dépend à la fois de y et des paramètres caractérisant la transmission et quelques soient les x, n'est égal à 1, que si la transmission est sans bruit.

Dans le cas important où $I=J$ et où les probabilités $P(i, i).\pi_i^{-1}$ sont uniformément $\geqq 1-\varepsilon$, on montre que

$$\tau\geqq 1-\max\left(\frac{P(i,j)+P(j,i)}{\pi_i\pi_j}\right)\geqq 1-\varepsilon\max(\pi_i^{-1}+\pi_j^{-1}),$$

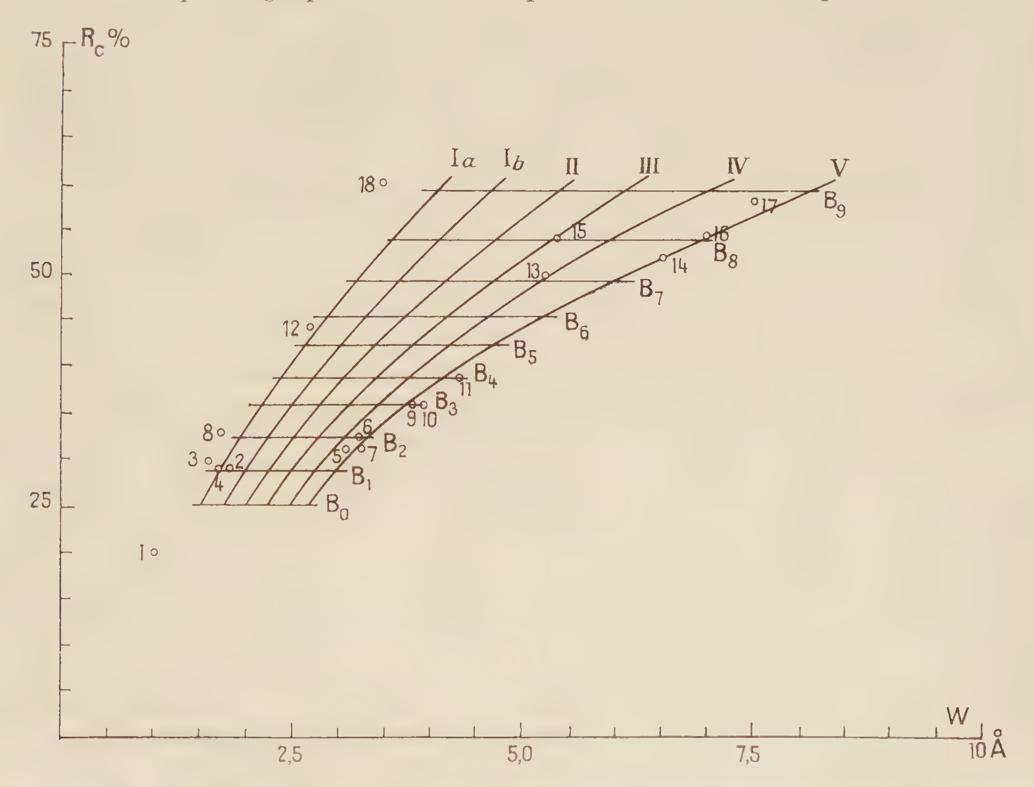
en considérant le décodage (non optimal) qui consiste à prendre $x_j=\eta_j$ puisque alors $E(\eta-x)^2=\sum_{ij}P(i,j)(\eta_i-\eta_j)^2$.

([5]) M. P. Schützenberger, *Publ. Inst. Stat. Univers. Paris*, 1953, p. 49 et seq.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur une méthode de classification des étoiles* B. Note (*) de M. **Hector Rojas** et Mme **Renée Herman**, présentée par M. André Danjon.

On propose un procédé de classification des étoiles B, basé uniquement sur la mesure des largeurs équivalentes W et des profondeurs centrales R_c des raies H_ε, H_δ et H_γ de la série de Balmer. Ce procédé est établi théoriquement à partir des contours des ailes de raies, calculées par Verweij, et des profondeurs centrales, estimées grossièrement à l'aide d'une méthode très simplifiée due à Unsöld.

Au cours d'une étude photométrique de l'intensité, en absorption, des raies de la série de Balmer de l'hydrogène dans les étoiles B, nous avons mesuré les profondeurs centrales R_c et les largeurs équivalentes W. On sait que la détermination de ces deux grandeurs permet, en principe, de classer les étoiles, tant au point de vue du type spectral que de la classe de luminosité. Pour les raies de Balmer des étoiles B, fortement élargies par effet Stark, on peut utiliser un spectrographe à faible dispersion. Les clichés que nous avons



mesurés ont été pris à l'aide du spectrographe à un prisme attaché au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion à H_ε, H_δ et H_γ est respectivement de 50, 59 et 77 A/mm. L'examen des mesures de Williams (1936) et de Günther (1933) nous a permis de mettre en évidence une relation

(*) Séance du 7 février 1955.

grossièrement linéaire entre R_c et W, la pente de la droite variant avec la classe de luminosité. Nous avons cherché à établir théoriquement une telle relation. Malheureusement, le calcul du contour de raies ne peut être fait avec précision. Toutefois, Verweij (1936) a déterminé le contour des raies de la série de Balmer, élargies par effet Stark, pour des températures et des gravités variées. Divers auteurs ont montré depuis l'insuffisance de la théorie de Holtzmarck. Les calculs de Verweij sont néanmoins applicables aux ailes des raies. Pour le centre, nous avons employé un calcul simplifié d'Unsöld admettant un équilibre thermique à la température de surface T_0 et une approximation linéaire pour le flux de rayonnement. Le contour que nous admettons a été obtenu en reliant par continuité les ailes calculées par Verweij et l'intensité centrale d'après Unsöld.

Pour construire les contours relatifs aux différentes classes spectrales et de luminosité, il faut déterminer les valeurs de T_e et g correspondantes. Les températures admises sont assez voisines de l'échelle de Kuiper. Les valeurs de g ont été obtenues en admettant les magnitudes absolues de P. C. Keenan et W. W. Morgan (*Astrophysics*, Hyneck, 1951). A partir de celles-ci, on peut déduire les magnitudes absolues bolométriques puis la valeur de g. Pour chaque couple de valeurs (T_e, g), on peut tracer le contour de la raie H_γ par interpolation entre les données de Verweij. On a mesuré la surface équivalente de chacune des raies ainsi tracées et construit le diagramme (W, Rc) correspondant.

Étoiles.	W (Å).	R_c (%).	Cl.	MJ.	Ch. D.	Mz.	Ha. (1).	Ha. (2).
1. *α Cam*	1,0	20	O_9 (I *a*)	$O_{9,5}$ (I *ab*)	$O_{9,5}$ (I *ab*)	$O_{9,5}$ (I *a*)	$O_{9,5}$ (I *a*)	–
2. 69 *Cyg*	1,8	29	B_1 (I *a*)	B_0 (I *b*)	–	–	O_9 (I *b*)	–
3. *χ Cas*	1,6	30	B_1 (I *a*)	B_1 (I *a*)	$B_{0,5}$ (I *ab*)	–	B_1 (I *a*)	–
4. *ρ Leo*	1,7	29	B_1 (I *a*)	B_1 (I *b*)	B_2 (I *a*)	B_1 (I *b*)	B_1 (I *b*)	–
5. 25 *Ori*	3,1	31	$B_{1,5}$ (V)	(B_{3ne})	B_2 (III)	B_2 (V)		
6. 120 *Tau*	3,2	32	B_2 (V)	–	–	B_2 (IV)	–	–
7. HD 208 682 ..	3,2	31	$B_{1,5}$ (V)	(B_3)	–	(B_2) (IV)	–	–
8. 3 *Gem*	1,7	33	B_2 (I *a*)	$B_{2,5}$ (I *b*)	–	–	–	–
9. 105 *Tau*	3,8	36	B_3 (V)	(B_{3p})	–	(B_{3p}) (V)	–	–
10. 28 *Cyg*	3,9	36	B_3 (V)	(B_3)	–	B_3 (V)	–	–
11. 66 *Oph*	4,3	39	B_4 (V)	(B_{5ne})	–	(B_3) (V)	–	–
12. 67 *Oph*	2,7	44	B_6 (I *a*)	B_5 (I *b*)	B_5 (I *ab*)	B_5 (I *b*)	B_5 (I *b*)	B_5 (I *b*)
13. *ν Gem*	5,2	50	B_7 (IV)	–	–	B_7 (IV)	–	
14. 25 *Peg*	6,5	52	$B_{7,5}$ (V)	(B_{8ne})	–	(B_8) (V)	–	–
15. Φ *And*	5,4	54	B_8 (III)	–	B_8 (III	–	–	–
16. 4 *Her*	7,0	54	B_8 (V)	B_{9e}	B_8 (V)	(B_8) (V)	–	–
17. 183 914	7,5	58	B_9 (V)	B_8 (V)	–	–	–	–
18. 4 *Lac*	3,5	60	B_9 (I *a*)	B_9 (I *ab*)	B_9 (I *b*)	B_9 (I *ab*)	B_9 (I *b*)	B_9 (I *b*)

Cl, classement déduit de notre graphique. — MJ, classement de Morgan et Johnson (1953). — Ch. D, classement de Chalonge et Divan (1952). — Mz, classement de luminosité de Miczaïka (1951). — Ha, classement de Mme Hack (1954) : (1), classification basée sur le rapport Hδ/D; (2), classification basée sur le rapport Hδ/HeI 4026.

Nous avons déterminé, à l'aide de ce diagramme, le type spectral de quelques étoiles, classées déjà par d'autres auteurs. Les nombres utilisés sont les moyennes des trois raies H_ε, H_δ et H_γ. L'expérience et la théorie montrent en effet que l'intensité varie peu pour ces trois raies. Il n'en est plus de même pour H_α et H_β.

Nous avons porté, dans le tableau ci-dessus, notre classement et celui d'autres auteurs. Ce procédé, bien qu'un peu laborieux, a l'avantage d'utiliser le domaine visible, d'opérer en lumière monochromatique, et de mettre aisément en évidence l'existence d'enveloppes.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la variation des brillances absolues dans la couronne avec le cycle solaire*. Note (*) de M. **William Abbott**, présentée par M. André Danjon.

Ayant discuté, dans le programme des travaux du Laboratoire de Radio-astronomie de l'Institut d'Astrophysique, les observations photovisuelles de la couronne faites pendant les éclipses totales, et notamment : *a*. les mesures photométriques relatives et absolues, et *b*. les mesures photométriques globales, nous avons établi une relation graphique entre les brillances absolues dans la couronne, et leurs distances moyennes, ρ_m, du limbe en fonction de la phase du cycle undécennal, relation donnant la brillance absolue photovisuelle d'une isophote de rayon moyen, ρ_m, ou la distance moyenne, ρ_m, d'une brillance absolue déterminée. Après avoir dépouillé les mesures d'éclipses du xxe siècle, nous nous sommes limité à cinq éclipses répondant à nos exigences, la qualité des observations étant un élément décisif. Ces éclipses sont celles de 1914, 1929 ([2]) et ([3]), 1937 ([4]) et ([5]), 1941 ([6]), 1945 ([7]) et ([8]).

Phases. — Le cycle décimal standard que nous avons adopté a le maximum à la phase, 0,00 et le minimum, par définition à la phase 0,60.

Calcul des brillances. — Le calcul des brillances a été fait d'après une méthode que nous exposerons en détail ailleurs. Nous avons pris sept brillances déterminées A, B, C, D, E, F, G, dont les valeurs sont données dans

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) Ramberg, *Stockholm Obs. Ann.*, B, 17, 1953.

([2]) Danjon, *Annales du Bureau des Long.*, 2, 1938, B, 9.

([3]) Von Klüber, *Z. Astrph.*, B, 2, 1931, p. 289.

([4]) R. Richtmayer, *American Geogr. Soc. Papers*, Éclipse Sér. nº 1, 1939.

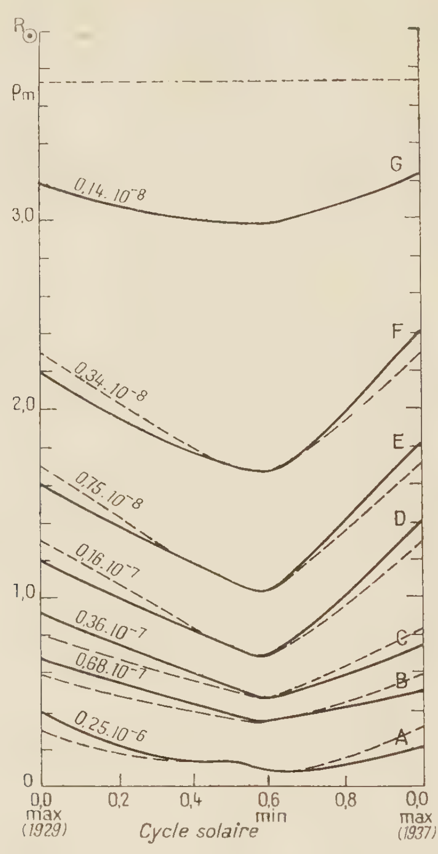
([5]) Mac Nally et Willis, *ibid.*

([6]) Chitinskaïa, *Notes Scient.* (russe), Série Mathém., 20, Leningrad, 1949, p. 7.

([7]) Nikonov et Nikonova, *Publ. Obs. Astrph. Crimée*, 1, fasc. 1, p. 85.

([8]) Ramberg, *Stockholm Obs. Ann.*, B, 16, nº 3.

le tableau ci-dessous, et leurs distances moyennes ρ_m, en fonction de la phase ont été repérées. Ces distances moyennes sont données dans le tableau, en



Variation des distances moyennes des brillances photovisuelles absolues au limbe, en fonction du cycle solaire. *Courbes pleines :* mesures; *Courbes pointillées :* valables pour un cycle quelconque.

unités de rayon solaire. L'unité de brillance absolue est la brillance moyenne du disque solaire.

		ρ_m.						
		A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Écl.	Ph.	$0,25.10^{-6}$.	$0,68.10^{-7}$.	$0,36.10^{-7}$.	$0,17.10^{-7}$.	$0,75.10^{-8}$.	$0,34.10^{-8}$.	$0,14.10^{-8}$.
1929	0,00...	0,40	0,66	0,89	1,20	1,60	2,20	3,20
1937	0,00...	0,22	0,50	0,76	1,40	1,80	2,40	3,25
1941	0,30...	0,16	0,50	0,66	0,90	–	–	–
1945	0,60...	0,14	0,34	0,51	0,68	1,02	1,67	2,98
1914	0,65...	0,09	0,38	0,44	0,75	1,10	1,69	–

Conclusions. — Les courbes pleines de la figure 1 ont été tracées d'après les mesures, les courbes pointillées sont ces mêmes courbes normalisées et variables pour un cycle quelconque. Pour une brillance absolue donnée le gradient $\Delta\rho_m/\Delta t$, ou, pour un point donné, le gradient $\Delta B/\Delta t$, passe par un maximum pour des

valeurs de ρ_m comprises entre $\rho_m = 1,0$ et $2,0\ R_\odot$, qui définissent en somme une zone de variation maxima des brillances absolues au cours du cycle. L'ampleur des variations, qui est petite aux limites de la chromosphère, diminue à nouveau au-delà de $\rho_m = 2,0\ R_\odot$ pour devenir égale à zéro aux environs de $\rho_m = 3,8\ R_\odot$, limite au-delà duquel s'étend la couronne F. Dans la zone de variation maxima, le rapport des brillances absolues entre le minima et le maxima du cycle est 2,2.

ASTROPHYSIQUE. — *Nouvelle détermination de la vitesse angulaire de rotation du Soleil.* Note de Mlle **Kovina Milošević**, présentée par M. André Danjon.

En mesurant les positions journalières de petites facules de la chromosphère, on a déterminé la vitesse angulaire de rotation du Soleil entre l'équateur et 80°.

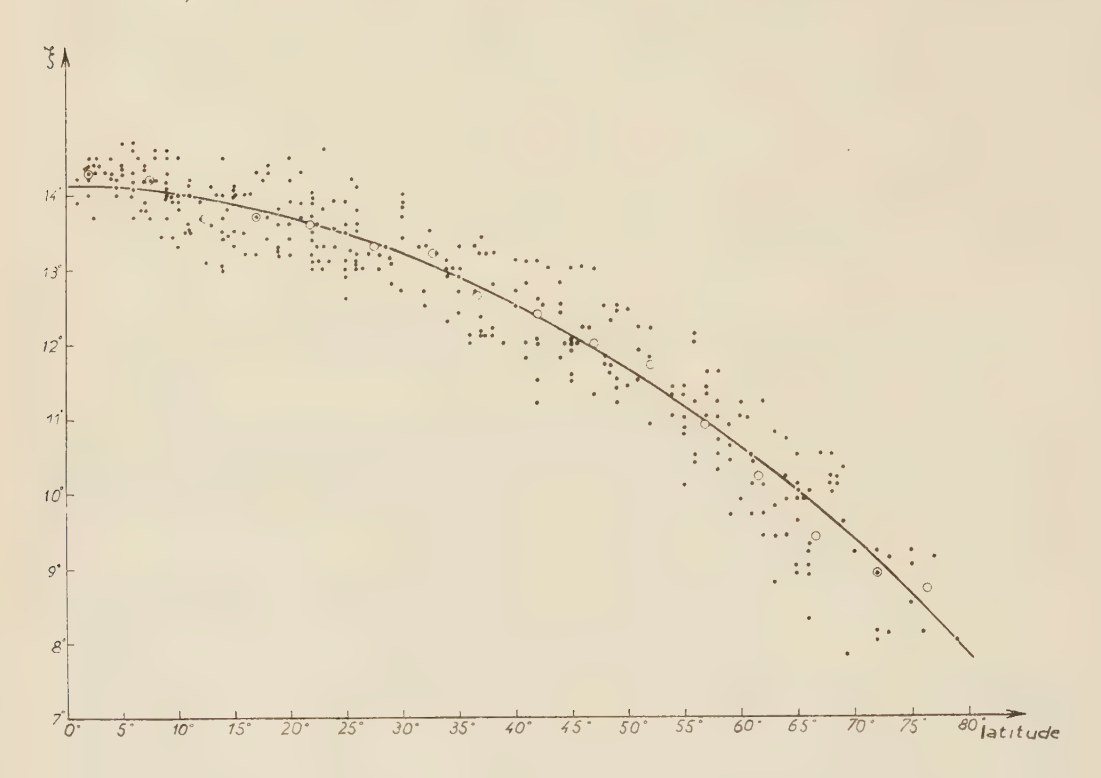
R. Müller [1] et M. Waldmeier [2] ont signalé que, depuis la diminution de l'activité solaire, de petites facules de courte durée sont fréquemment visibles sur la photosphère à des latitudes élevées (60 à 72° environ). Müller a déterminé leur vitesse angulaire de rotation sidérale qu'il trouve comprise entre 11°,3 et 10°,0 pour les latitudes variant entre 61 et 76°.

Sur les spectrohéliogrammes K_3 de la couche supérieure du calcium ionisé, obtenus à Meudon, nous avons identifié de petites masses brillantes du réseau chromosphérique avec les facules photosphériques, dont Müller indiquait les positions. Comme pour les facules entourant les taches, il y a identité de position entre les facules de la photosphère et celles de la chromosphère; ces dernières sont plus étendues puisque, vers 60° de latitude, leur diamètre ne descend pas au-dessous de 4 000 km, alors que Waldmeier donne 2 300 km comme valeur moyenne de ce diamètre dans la photosphère. On trouve de telles formations à toutes les latitudes sur les clichés K_3, mais leur diamètre, près de l'équateur, peut atteindre 16 000 km. Elles ne semblent pas avoir de mouvement propre et leurs contours, assez nets, permettent de les pointer avec la précision des mesures des taches (0,5 degré héliographique vers le centre du disque, 1° au delà de 30° de distance). En raison de la rareté ou même de l'inexistence de centres d'activité en 1953 et 1954, leur position n'était pas perturbée et il semble permis de les considérer comme liées aux couches du Soleil accessibles à l'observation, et, par suite, comme suivant le mouvement vrai de ces couches. Comme elles apparaissent à toutes les latitudes, il nous a paru intéressant de les utiliser pour déterminer d'une manière *homogène* la rotation du Soleil entre l'équateur et 80°.

Deux causes peuvent altérer la précision des mesures et augmenter leur

(1) *Z. Astrophysik*, 35, 1954, p. 61.
(2) Communication privée au président de la Commission, 10, U. A. I

dispersion : 1° environ 10 % des facules seulement étaient identifiables sur trois clichés quotidiens, mais, le plus souvent, l'intervalle de temps séparant deux mesures ne dépassait guère 24h; comme l'erreur sur un pointé peut atteindre 1°, l'erreur totale sur une détermination individuelle peut être de 2°



sur le déplacement quotidien; 2° l'incertitude des pointés est la même sur la latitude; je me suis efforcée de pointer toujours le centre de la facule, mais l'ignorance où nous sommes du mécanisme d'illumination dans la chromosphère, peut, aux hautes latitudes, par un effet de parallaxe, provoquer une erreur systématique atteignant 2 à 3°.

Par comparaison des configurations de points brillants, 338 facules chromosphériques visibles 2 ou 3 jours ont été identifiées, leurs positions mesurées et leur mouvement quotidien déduit de ces positions. Les valeurs individuelles sont portées sur le graphique (points noirs); les ronds blancs figurent les moyennes des valeurs groupées par 5° de latitude, qui sont données dans le tableau ci-dessous :

φ.........	2°,3	7°,4	12°,4	17°,0	21°,9	26°,5	32°,6	42°,1
ξ.........	14°,3	14°,2	13°,7	13°,7	13°,6	13°,2	12°,7	12°,4
φ.........	47°,0	51°,9	56°,8	61°,9	66°,6	71°,9	76°,2	–
ξ.........	12°,0	11°,7	10°,9	10°,2	9°,4	8°,9	8°,7	–

La formule parabolique

$$\xi = 14°,10 - 3°,23\,\varphi^2$$

représente bien les observations, alors qu'une formule du type de Faye, en $\sin^2\varphi$ ne peut pas convenir.

Remarquons que, par rapport aux taches [3], $\xi = 14^\circ,37 - 2^\circ,77 \sin^2\varphi$ et aux filaments [4], $\xi = 14^\circ,43 - 1^\circ,65\varphi^2$, les petites facules présentent une vitesse équatoriale plus faible et un ralentissement polaire plus grand. Il semblerait que les taches et les protubérances provenant de couches profondes où la vitesse angulaire serait plus grande, conserveraient, en émergeant, une partie de leur mouvement propre qui se composerait avec celui des couches superficielles.

RELATIVITÉ. — *Le problème de Cauchy relatif à un schéma fluide-champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Pham Mau Quân**, présentée par M. Joseph Pérès.

La compatibilité des équations fondamentales du champ données dans une Note précédente [1], est étudiée par le moyen d'une analyse du problème de Cauchy.

1. Étant donné dans l'espace-temps V_4 de la relativité générale, de métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$, un domaine D occupé par un fluide parfait avec champ électromagnétique, on se propose d'étudier la structure des équations fondamentales du champ au moyen de la solution du problème de Cauchy.

Le champ de gravitation $g_{\alpha\beta}$ est supposé satisfaire aux équations d'Einstein

$$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} R g_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta}. \tag{1.1}$$

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} - (u_\alpha q_\beta + u_\beta q_\alpha) + \tau_{\alpha\beta} - (1 - lm)\, \tau_{\alpha\rho} u^\rho u_\beta. \tag{1.2}$$

$$q_\alpha = -\varkappa\, \partial_\rho \theta (g^\rho_\alpha - u^\rho u_\alpha); \qquad \nabla_\alpha q^\alpha = \overset{\star}{c} \rho u^\alpha \partial_\alpha \theta - \frac{\overset{\star}{l}}{\rho} u^\alpha \partial_\alpha \rho. \tag{1.3}$$

$$\rho = \varphi(p, \theta). \tag{1.4}$$

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}) - G_{\lambda\alpha} H^\lambda{}_\beta. \tag{1.5}$$

$$\varpi_\beta \equiv g^{\alpha\rho} \nabla_\alpha G_{\rho\beta} = \delta u_\beta + \sigma u^\rho H_{\rho\beta}; \qquad \mathcal{E}^\beta \equiv \nabla_\alpha \overset{\star}{H}{}^{\alpha\beta} = 0. \tag{1.6}$$

$$u^\alpha G_{\alpha\beta} = l u^\alpha H_{\alpha\beta}; \qquad m u^\alpha \overset{\star}{G}_{\alpha\beta} = u^\alpha \overset{\star}{H}_{\alpha\beta}. \tag{1.7}$$

Enoncé du problème. — *Étant donnés sur une hypersurface* S, *le champ de gravitation par les* $(g_{\alpha\beta}, \partial_\lambda g_{\alpha\beta})$, *le champ de température par les* $(\theta, \partial_\lambda\theta)$ *et le champ électromagnétique par les* $(H_{\alpha\beta})$, *déterminer* $(g_{\alpha\beta}, \theta, H_{\alpha\beta})$ *au voisinage de* S *dans leur domaine d'existence.*

---

(3) H. W. Newton et M. L. Nunn, *M. N.*, 111, 1951, p. 420.
(4) L. et M. d'Azambuja, *Ann. Obs. Paris-Meudon*, 6, 1948, p. 145.

(*) Séance du 7 février 1955.
(1) Pham Mau Quân, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 598.

On posera dans la suite $E^{\beta} = u_{\alpha} H^{\alpha\beta}$. Tout indice grec prend l'une des valeurs 0, 1, 2, 3; tout indice latin, les valeurs 1, 2, 3.

2. L'hypersurface S étant définie localement par l'équation $x^0 = 0$, les équations d'Einstein (1.1) sont équivalentes pour $g^{00} \neq 0$, à l'ensemble des deux systèmes

$$(2.1) \qquad R_{ij} = \chi \Big\{ (\rho + p) u_i u_j - \frac{1}{2} [\rho - p - (1 - lm) \tau^{\lambda\mu} u_{\lambda} u_{\mu}] g_{ij} - (u_i q_j + u_j q_i) + \tau_{ij} - (1 - lm) \tau_{i\rho} u^{\rho} u_j \Big\},$$

$$(2.2) \qquad S^0_{\lambda} = \chi [(\rho + p) u^0 u_{\lambda} - p g^0_{\lambda} - (u^0 q_{\lambda} + u_{\lambda} q^0) + \tau^0{}_{\lambda} - (1 - lm) \tau^{0\rho} u_{\rho} u_{\lambda}],$$

où les S^0_{λ} ont des valeurs connues sur S [2].

Les équations (2.2) jointes au caractère unitaire de u_{λ} et à l'équation d'état (1.4) déterminent les p, u^{λ}. Les équations (2.1) donnent alors les $\partial_{00} g_{ij}$.

On déduit ensuite des équations de Maxwell (1.6) la valeur de

$$(2.3) \qquad \mathcal{D}^0 \equiv g^{0\beta} \mathcal{D}_{\beta} = \frac{1}{m} [g^{i\rho} - (1 - lm) u^i u^{\rho}] g^{0\beta} \nabla_i H_{\rho\beta} + \frac{1 - lm}{m} [H_{\sigma\rho} g^{i\rho} \nabla_i (u^{\rho} u^{\sigma}) - H_{\sigma\rho} g^{0\rho} \nabla_i (u^i u^{\sigma})]$$

qui ne dépend pas des dérivées obliques $\partial_0 H_{\alpha\beta}$ et $\partial_0 u^{\alpha}$. L'équation

$$\mathcal{D}^0 = \delta u^0 + \sigma u_{\alpha} H^{\alpha 0}$$

détermine donc la densité de charge δ, si $u^0 \neq 0$.

3. Le calcul des valeurs sur S des quantités $\partial_0 p$, $\partial_0 u^{\lambda}$, $\partial_{00} \theta$, s'effectue à l'aide des conditions de conservation $\nabla_{\alpha} T^{\alpha\beta} = 0$ et de l'équation de conduction thermique (1.3). Pour $U^0 \equiv (\rho + p - \varkappa u^{\rho} \partial_{\rho} \theta) u^0 - q^0 - (1 - lm) \tau^{0\rho} u_{\rho} \neq 0$, les $\partial_0 u^{\lambda}$ sont immédiatement connues dès que les autres inconnues ont été évaluées.

Introduisant les inconnues auxiliaires : $Z = u^{\rho} \partial_{\rho} \theta$, $X_1 = H^{\lambda\mu} H_{\lambda\rho} u_{\mu} \partial_0 u^{\rho}$, $X_2 = u^{\lambda} H_{\lambda\rho} \partial_0 u^{\rho}$, $X_3 = H^{\lambda 0} H_{\lambda\rho} \partial_0 u^{\rho}$, on déduit des équations signalées le système linéaire :

$$\frac{l}{\rho} \frac{\partial \varphi}{\partial p} \partial_0 p + \varkappa Z \partial_0 u^0 - \varkappa g^{00} \partial_{00} \theta + \varkappa u^0 \partial_0 Z = H_1,$$

$$u^0 \frac{\partial \varphi}{\partial p} \partial_0 p + \left(\rho + p - \varkappa Z - \frac{1 - lm}{4} G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}\right) \partial_0 u^0 + \varkappa [g^{00} + (u^0)^2] \partial_{00} \theta - 2 \varkappa u^0 \partial_0 Z - \frac{1 - lm}{m} u^0 X_1 + \frac{1 - lm}{m} X_2 - \frac{(1 - lm)^2}{m} E^0 X_3 = H_2,$$

([2]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électro-magnétisme* (Masson, 1955).

$$[g^{00}-(u^0)^2]\partial_0 p-(U^0-q^0)\partial_0 u^0-\varkappa[g^{00}-(u^0)^2]\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}[g^{00}-(u^0)^2]X_1=H_3,$$

$$q^0\partial_0 p+\varkappa^2(\Delta_1\theta-Z^2)\partial_0 u^0-\varkappa[U^0+q^0]u^0\partial_{00}\theta-U^0\partial_0 Z-\frac{1-lm}{m}q^0X_1=H_4,$$

$$(g^{0\beta}-u^0u^\beta)E^\lambda H_{\lambda\beta}\partial_0 p+E^\lambda H_{\lambda\beta}q^\beta\partial_0 u^0$$
$$-\varkappa(g^{0\beta}-u^0u^\beta)E^\lambda H_{\lambda\beta}u^0\partial_{00}\theta-\left[U^0+\frac{1-lm}{m}(g^{0\beta}-u^0u^\beta)E^\lambda H_{\lambda\beta}\right]X_1=H_5,$$

$$(g^{0\beta}-u^0u^\beta)H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}\partial_0 p+H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}q^\beta\partial_0 u^0$$
$$-\varkappa(g^{0\beta}-u^0u^\beta)H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}u^0\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}(g^{0\beta}-u^0u^\beta)H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}X_1-U^0X_2=H_6,$$

$$E^0\partial_0 p+E_\beta q^\beta\partial_0 u^0-\varkappa E^0u^0\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}E^0X_1-U^0X_3=H_7.$$

où les $H_1\ldots H_7$ désignent des quantités à valeurs connues sur S.

4. La détermination des $\partial_0 H_{\alpha\beta}$ se fait à l'aide des équations de Maxwell (1.6) qui, compte tenu des équations de liaison, sont équivalentes à l'ensemble des deux systèmes

$$(4.1)\quad \mathcal{D}_i\equiv\frac{1}{m}[g^{00}-(1-lm)(u^0)^2]\partial_0 H_{0i}+\frac{1}{m}[g^{0j}-(1-lm)u^0u^j]\partial_0 H_{ji}+\Phi_i=\delta u_i+\sigma u^\rho H_{\rho i},$$

$$(4.2)\quad \mathcal{E}^i\equiv\frac{1}{2}\eta^{0jki}\partial_0 H_{jk}+\psi^i=0,$$

où les Φ_i et ψ^i ont des valeurs connues sur S, et aux équations

$$(4.3)\quad \mathcal{D}^0=\delta u^0+\sigma u_\rho H^{\rho 0},\qquad \mathcal{E}^0\equiv\frac{1}{2}\eta^{ijk0}\partial_i H_{jk}=0$$

identiquement vérifiées sur S.

Les équations (4.2) donnent les $\partial_0 H_{ji}$ qu'on porte dans les équations (4.1) qui déterminent les $\partial_0 H_{0i}$ si $g^{00}-(1-lm)(u^0)^2\neq 0$.

5. Le calcul précédent peut être poursuivi par des dérivations successives. Ainsi, sauf sur des variétés exceptionnelles, le problème de Cauchy posé admet une solution, au moins sous des données analytiques.

Les calculs et démonstrations détaillés paraîtront ailleurs, ainsi que l'étude des variétés exceptionnelles.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la thermodynamique des solutions déliées. Cas de deux composantes en une phase, la température et la pression restant constantes.* Note (*) de M. **Kyrille Popoff**, présentée par Maurice Roy.

Comme application des équations que nous avons établies dans nos Notes précédentes [1] considérons les processus thermodynamiques au sein d'une

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) K. Popoff, *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 698; 238, 1954, p. 331 et 239, 1954, p. 1192.

solution aqueuse de l'acide acétique $H_4C_2O_2$, dans le cas où la température et la pression restent constantes. Prenons comme point de départ la théorie des solutions déliées de Max Planck.

L'unique changement considérable au point de vue pratique consiste dans la dissociation de $H_4C_2O_2$ en ses ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}_3C_2O_2$. Soient

$$n_0 H_2O, \quad n_1 H_4C_2O_2, \quad n_2 \overset{+}{H}, \quad n_3 \overset{-}{H}_3C_2O_2,$$

n_0, n_1, n_2, n_3 désignant les nombres respectifs de moles dans la solution considérée.

La fonction

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} \qquad \text{(S, entropie; U, énergie interne du système),}$$

dont le maximum caractérise l'état de l'équilibre thermodynamique, dans le cas où la température et la pression restent constantes, est ici

$$\Phi = n_0(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1(\varphi_1 - R\log c_1) + n_2(\varphi_2 - R\log c_2) + n_3(\varphi_3 - R\log c_3) \quad (^2),$$

où

$$\varphi_i = S_i - \frac{u_i + pv_i}{T}.$$

La valeur de φ_i, correspondant à une mole du composant d'indice i, est indépendante des nombres n_0, n_1, n_2, n_3 et

$$C_i = \frac{n_i}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3}$$

est la concentration du composant i

Le système considéré étant fermé, les sommes

$$2n_0 + 4n_1 + n_2 + 3n_3 = a, \qquad n_0 + 2n_1 + 2n_3 = b, \qquad 2n_1 + 2n_3 = c,$$

restent constantes. Les deux dernières de ces équations donnent $n_0 = b - c$, c'est-à-dire que le nombre des moles H_2O reste constant pendant le processus et par conséquent les $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}_3 C_2O_2$ peuvent être considérés comme provenant de la dissociation de $H_4C_2O_2$ en ses ions, ce qui donne $n_2 = n_3$. En posant partout $n_3 = n_2$, les équations ci-dessus deviennent

$$2n_0 + 4n_1 + 4n_2 = a, \qquad n_0 + 2n_1 + 2n_2 = b, \qquad 2n_1 + 2n_2 = c,$$

d'où l'on tire

$$a = 2b, \qquad n_2 = \frac{c}{2} - n_1, \qquad n_3 = \frac{c}{2} - n_1, \qquad n_0 = b - c,$$

et par conséquent

$$c_0 = \frac{b - c}{b - n_1}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{b - n_1}, \qquad c_2 = c_3 = \frac{\frac{c}{2} - n_1}{b - n_1}.$$

---

(2) MAX PLANCK, *Thermodynamik*, Berlin und Leipzig, 1930, Walter de Gruyer, p. 230.

La température et la pression restant constantes, l'unique variable indépendante est ici n_1. Soit $\Phi(n_1)$ la valeur de Φ exprimé en fonction de n_1. L'équation $d\Phi(n_1)/dn_1 = 0$ détermine la valeur n_1^0 de n_1 à l'état de l'équilibre thermodynamique à la température T et la pression p constantes. Pour qu'on ait l'équilibre il faut que tous les n_i correspondant à n_1^0 soient positifs.

Soit $[d^2\Phi(n_1)/dn_1^2]_0 = -A$ la valeur de la dérivée seconde de $\Phi(n_1)$ pour $n_1 = n_1^0$. Elle est, comme nous le verrons plus bas, négative, lorsque les n_i sont positifs.

On a ainsi pour $\Delta\Phi = \Phi(n_1) - \Phi(n_1^0)$, qui intervient dans les équations du processus irréversible

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\Phi(n_1)}{dn_1^2}\right)_0 \delta n_1^2, \qquad \text{avec} \quad \delta n_1 = n_1 - n_1^0.$$

Par conséquent

$$\frac{d^2(\delta n_1)}{dt^2} = -\left(\frac{d(\Delta\Phi(n_1))}{d\,\delta n_1}\right)_0 \delta n_1 = A\,\delta n_1.$$

L'intégrale de cette équation, tendant vers zéro pour $t = +\infty$, est ici

$$\delta n_1 = C\,e^{\sqrt{A}\,t}, \qquad \text{avec} \quad C = (\delta n_1)^0,$$

où $(\delta n_1)^0$ est la valeur de δn_1 pour $t = 0$.

De là on tire, pour le flux de δn_1,

$$\frac{d\,\delta n_1}{dt} = -\sqrt{A}\,C\,e^{-\sqrt{A}\,t} = -\sqrt{A}\,\delta n_1.$$

Un calcul facile donne immédiatement

$$\frac{d\Phi(n_1)}{dn_1} = (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) - R\left[\log n_1 - 2\log\left(\frac{c}{2} - n_1\right) + 2\log(b - n_1)\right]$$

et

$$\frac{d^2\Phi(n_1)}{dn_1^2} = -R\left[\frac{1}{n_1} + \frac{2}{\frac{c}{2} - n_1} - \frac{2}{b - n_1}\right] = -R\left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} - \frac{2}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3}\right].$$

ULTRASONS. — *Influence de la forme et de la nature du vase d'expérience dans l'action des ultrasons.* Note de M. **André Dognon** et M[lle] **Yvonne Simonot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Continuant l'étude des facteurs expérimentaux capables d'influencer l'action des ultrasons [1], nous envisagerons ici le rôle de la hauteur du liquide, de la forme du vase, de la nature des parois.

---

[1] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 608.

Hauteur du liquide. — Un tube de matière plastique, d'environ 3 cm de diamètre, reçoit par le fond un faisceau ultrasonore (960 kHz). Dans le liquide qu'il contient plonge un petit thermocouple picéiné capable de mesurer de façon continue une puissance de l'ordre de quelques centièmes de watt par centimètre carré. Si l'on ajoute lentement des gouttes de liquide, on obtient une variation périodique très ample qui traduit un effet interférométrique, un maximum apparaissant chaque fois que la hauteur du liquide est un nombre entier de demi-longueurs d'onde. On peut répéter l'expérience avec, par exemple, une suspension diluée d'hématies, puis la hauteur ayant ainsi été réglée de manière à correspondre au maximum ou au minimum d'énergie, augmenter la puissance pour dépasser le seuil de l'action hémolysante. On constate alors que celle-ci varie également, et qu'elle est environ doublée lorsque la hauteur du liquide correspond exactement à la condition de résonance. Ainsi, lorsque la hauteur du liquide expérimenté varie de $\lambda/4$, soit moins de 0,5 mm, il se produit la même variation de l'action ultrasonore que si l'énergie avait doublé ou diminué de moitié, suivant le cas envisagé.

Ce phénomène n'est pas observable si l'on substitue au vase de plastique un vase de verre du type tube à essai. Alors, un accroissement progressif de la hauteur du liquide, ne donne plus lieu qu'à des variations faibles et irrégulières de la puissance. Ceci indique (comme aussi divers autres phénomènes) qu'un tel tube de verre jouit de propriétés vibratoires spéciales. On doit considérer non que la paroi inférieure est un simple transmetteur, mais que le vase entier participe à la vibration, à la manière d'une cloche attaquée par un battant. C'est ce qui explique qu'un tel vase soit plus favorable qu'aucun autre, alors que la forte réflexion du verre (60 à 70 %) pourrait faire attendre le contraire. Un vase de verre à fond plan ne se comporte pas ainsi, et il faut augmenter considérablement l'énergie incidente pour obtenir des actions comparables.

Cette particularité entraîne une conséquence importante : il n'est pas possible dans ces conditions d'obtenir des résultats corrects par une mesure de la pression de radiation qui s'exerce sur un plan ou un cône, méthode cependant usuelle, mais qui cesse d'être valable si le faisceau cesse d'être à peu près parallèle.

Rôle des parois. — Si le liquide en expérience est contenu dans un vase de verre du type tube à essai, dont le fond entre en contact avec le bain vibrant (technique usuelle), on constate que l'introduction de tout matériel *absorbant*, même de volume réduit (agitateur de matière plastique, thermomètre à très petit réservoir picéiné destiné aux mesures, etc.) entraîne une diminution notable de l'efficacité des ultrasons. En revêtant intérieurement la paroi latérale du tube d'une chemise d'acétate de cellulose dont l'épaisseur est de quelques dixièmes de millimètre, on met en

évidence une très forte diminution de la vitesse d'hémolyse. Nous considérons que, le vase d'expérience étant dans les conditions premières un système clos aux parois parfaitement réfléchissantes, l'introduction d'une matière absorbante même en dehors du trajet direct du faisceau, a nécessairement comme conséquence une absorption importante de l'énergie; la mesure au thermocouple picéiné montre effectivement une diminution de 80 % pour une chemise en acétate de cellulose de 0,25 mm d'épaisseur.

A toutes les causes de variations d'efficacité que nous avons étudiées, et qui sont liées aux particularités diverses du vase d'expérience, s'ajoutent naturellement celles, déjà signalées, de la pression, de la concentration en gaz du milieu vibrant, et des variations de température considérées par rapport à la concentration de ces gaz. Tout cela permet de comprendre les désaccords qui surgissent si fréquemment dans ce domaine de recherche et invite à préciser toutes les conditions expérimentales possibles, même d'apparence insignifiante.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure des constantes de temps à l'oscillographe cathodique.* Note de MM. **Robert Guillien** et **Hermann Mayer**, présentée par M. Eugène Darmois.

Récemment N. A. Tolstoï et P. P. Feofilow (1) ont indiqué la méthode suivante (*fig.* 2*a*) pour mesurer une constante de temps τ. La tension étudiée $V = V_0\, e^{-t/\tau}$ donne la déviation verticale sur l'écran d'un oscilloscope cathodique, une tension $U = U_0(1 - e^{-t/\tau_1})$ de constante de temps τ_1 ajustable et connue donne la déviation horizontale. Le spot de coordonnées x, y proportionnelles à U et V décrit une courbe transcendante qui devient une droite lorsque $\tau_1 = \tau$.

Nous avons été amenés à étudier la précision sur τ ainsi obtenue. Il est commode de prendre des coordonnées réduites :

$$X = \frac{U_0 - U}{U_0} = e^{-\frac{t}{\tau_1}}, \qquad Y = \frac{V}{V_0} = e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

En coordonnées réduites le spot décrit la courbe C : $X^{\tau_1} - Y^{\tau} = 0$.

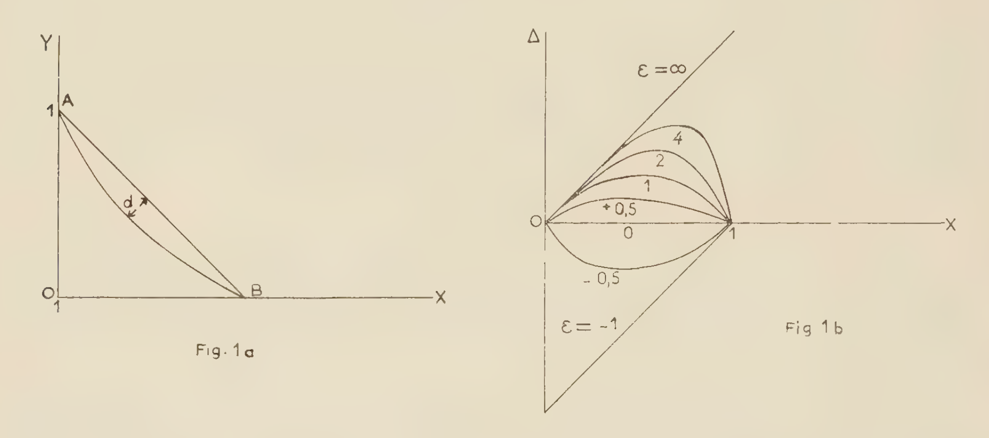
La mesure de τ se faisant en variant τ_1 de manière à transformer C en la droite AB, la sensibilité est limitée par la plus petite flèche observable (*fig.* 1*a*). Il est par suite nécessaire de savoir comment la flèche maxima varie avec l'écart $\tau_1 - \tau$ ou avec $\varepsilon = (\tau/\tau_1) - 1$. Le calcul, beaucoup simplifié en substituant la normale à AB à celle de C, donne au point C d'abscisse X_0,

---

(1) *Abhandl. aus der Sowjetischen Physik*, *Folge*, 3, p. 43-97, édition Kultur u. Fortschritt, Berlin, 1953.

$d = \varepsilon X_0 \operatorname{Log} X_0/\sqrt{2}$. Quand ε est négatif ($\tau < \tau_1$) C est au-dessous de AB. Le maximum de d, obtenu pour $X_0 = 1/e$, est $|\varepsilon|/e\sqrt{2} = 0,26|\varepsilon|$.

Prenons l'exemple d'un oscilloscope réglé de sorte que AB soit un diamètre du tube cathodique. Si ce diamètre est de 80 mm, le maximum de d est $0,26\,\varepsilon 80/\sqrt{2}$ soit $14,7\varepsilon$ mm où ε est l'erreur relative sur la constante de temps τ à mesurer. A cause de la différence des distorsions d'amplitude et de phase dans les amplificateurs de déviation horizontale et verticale, qui ne sont pas identiques dans les oscilloscopes habituels, et de la distorsion du tube, il n'est guère possible de déceler par courbure de C des flèches inférieures à 1 mm. Il en résulte une erreur relative de $\pm 6,5$ % sur τ.



Procédé par coïncidence (*fig.* 2 *b*). — On augmente un peu la précision de cette méthode en juxtaposant avec un commutateur électronique E sur l'écran de l'oscilloscope la courbe C et la droite AB. Cette droite est tracée en envoyant sur la déviation verticale une tension $U_0\, e^{-t/\tau_1}$ provenant de la tension U de balayage horizontal. La juxtaposition se réalise facilement avec les réglages dont dispose un oscilloscope (gains et translations) et variation de τ_1 jusqu'à coïncidence de C et de AB. Cette méthode élimine les erreurs dues aux amplificateurs et au tube. Avec un spot fin, on appréciera facilement un écart d de 0,5 mm, ce qui correspond à une précision de 4 % sur τ.

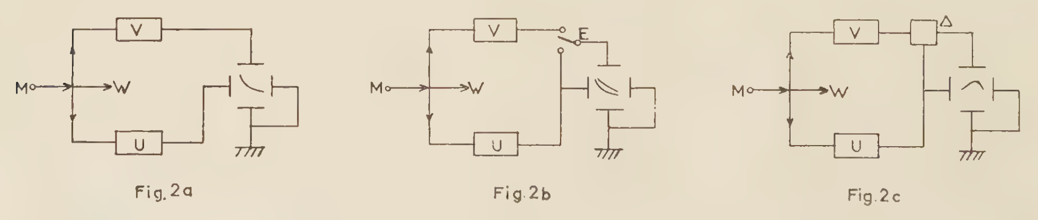


Fig. 2. — M, multivibrateur; W, wehnelt; E, commutateur électronique.

Procédé par compensation (*fig.* 2 *c*). — Nous avons cherché par une méthode très simple à augmenter la précision sur τ. Une tension $V_0 e^{-t/\tau_1}$ de τ_1 réglable

est opposée à la tension $V_0 e^{-t/\tau}$, leur différence amplifiée, $GV_0(e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_1})$ est examinée à l'oscilloscope. La sensibilité est multipliée par le gain G de l'amplificateur vertical. La figure 1 *b* représente l'écart réduit $\Delta = e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_1}$ en fonction de l'abscisse réduite $X = e^{-t/\tau}$ pour différentes valeurs de ε. Lorsque τ_1 passe par la valeur τ, ε et par suite Δ changent de signe ce qui s'apprécie commodément sur l'écran. Nous avons obtenu une précision de 0,5 %, limitée par le « jitter ».

Réalisation. — La tension U de τ_1 connu et réglable est donnée par un dispositif classique où une capacité C chargée à travers une résistance R variable connue est déchargée par un thyratron. Un multivibrateur M synchronise le déclenchement de U, de la tension V à étudier, et module le Wehnelt pour effacer le retour du spot. Dans les procédés par coïncidence ou par compensation, on pourrait employer le balayage linéaire de l'oscilloscope mais la stabilité des images serait un peu moins parfaite. Un oscilloscope bicourbe permet facilement (*fig.* 2) d'employer l'un quelconque des trois procédés qui, tous les trois montrent si la tension V est vraiment représentable avec une seule constante de temps, seul cas où *d* ou Δ peut être annulé.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Recherche systématique de modificateurs de contraste par imprégnations sélectives en microscopie électronique.* Note (*) de M. **Marcel Locquin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nos recherches ont porté sur 15 colorants organiques utilisés plus ou moins couramment en cytologie ou en histologie classique et sur cinq colorants minéraux. Pour faciliter la sélection, nous avons préalablement étudié au microscope photonique à contraste de phase la modification de contraste produite par l'imprégnation à l'aide de ces corps en supposant, ce que vérifie l'expérience, que l'augmentation d'indice produite, donc de contraste, est approximativement proportionnelle à l'augmentation de densité par rapport aux électrons dans le microscope électronique.

Les colorants organiques contenant des atomes lourds — et, de ce point de vue, ce sont des atomes de poids atomiques supérieurs à 50 — peuvent être classés selon la valeur du rapport : R = Poids des atomes lourds/Poids moléculaire total.

Ce rapport exprime grossièrement le facteur de contraste du colorant, en d'autres termes l'inverse du facteur de dilution des atomes lourds par les atomes légers du colorant lui-même.

Ces valeurs sont résumées dans le tableau, où R est le rapport défini plus haut, A et B précisant la nature acide ou basique du colorant.

(*) Séance du 7 février 1955.

Nom du colorant.	R.	Classe.	Nature.	Atomes lourds par molécule.	P. A. des atomes lourds.
Vert naphtol B	0,09	Quinone oxime	A	Fe	56
Vert d'éthyle	0,15	Phényl-méthane	B	Br	80
Éosine B	0,26	Xanthène	A	Br_2	80
Pinacyanol	0,26	Quinoline	B	I	127
Phloxine B	0,39	Xanthène	A	Br_4	80
Érythrosine jaune	0,40	»	A	I_2	127
Phloxine	0,42	»	A	Br_4	80
Éosine Y	0,46	»	A	Br_4	80
Éthyl-éosine	0,46	»	A	Br_4	80
Méthyl-éosine	0,47	»	A	Br_4	80
Mercurochrome	0,48	»	A	Br_2Hg	80 et 200
Rose bengale	0,50	»	A	I_4	127
Rose bengale G	0,54	»	A	I_4	127
Érythrosine bleue	0,58	»	A	I_4	127
Bleu de résorcine	0,59	Quinone imine	B	Br_4	80

L'expérience sur les membranes complexes de spores de certains champignons (Myxomycètes et Agaricales), m'a révélé la nette supériorité du mercurochrome d'une part et du bleu de résorcine.

Le premier se fixe énergiquement sur de nombreuses structures cytoplasmiques et membranaires; le dernier, plus connu sous le nom de « lacmoïd », est spécifique de la callose si répandue chez les champignons. Mais aucun de ces colorants ne permet d'atteindre, de loin, les résultats obtenus à l'aide des cinq réactifs minéraux suivants : le stannate de cobalt, le rouge de ruthénium ($Ru\,Cl_3$), l'acide osmique, le nitrate de thallium, et surtout l'iode sous diverses formes.

Nous ne dirons que peu de choses du stannate de cobalt ou « bleu ciel » dont les affinités sont rares et du rouge de ruthénium cependant électif des mucilages pectiques. L'acide osmique jouit à la fois de propriétés fixatrices et « colorantes », vis-à-vis des électrons bien entendu; il est trop connu pour que nous insistions.

C'est le nitrate de thallium préparé extemporanément par action de l'acide sur l'oxyde et surtout l'iode que nous employons maintenant de façon très générale pour l'étude des structures membranaires. L'iode peut être utilisé très facilement à l'état de vapeur, l'objet étant en place sur la grille support, ou sous forme de liquides simples ou complexes tels que le chlorure de zinc iodé, spécifique de la cellulose ou l'iodure double de potassium et de mercure iodé ou non. En variant les méthodes d'imprégnations iodiques on peut, comme nous l'avons déjà montré pour l'étude au microscope photonique, différencier les structures sporiques les plus complexes [1].

---

[1] *Cf.* M. Locquin, *Rev. Myc.*, **13**, 1948, p. 12-29 et *Bull. Soc. Myc. franç*, **68**, 1952, p. 172-174.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *L'effet photomagnétoélectrique dans les photopiles à couche d'arrêt au sélénium.* Note de M. **Georges Blet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En soumettant une photopile au sélénium à un champ magnétique dirigé de telle sorte que les lignes de force soient parallèles au plan de la photopile, nous avons constaté les phénomènes suivants :

1° le courant photoélectrique diminue lorsque le champ est appliqué;

2° cette diminution est indépendante du sens du champ et croît avec lui;

3° cette diminution est très faible, de l'ordre de 1 ‰ pour un champ de 5 000 Oe;

4° cette diminution, pour un même courant photoélectrique, dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Il semble que ces résultats mettent en évidence l'action du champ magnétique sur les photoélectrons dans le temps qu'ils mettent à traverser la couche d'arrêt.

Le fait que cette influence dépend de la longueur d'onde conduit à penser que le photoélectron ne perd pas instantanément sa vitesse initiale pour devenir un électron thermique. Il conserve la trace de sa vitesse initiale assez longtemps pour que le champ magnétique puisse dévier sa trajectoire. L'action étant d'autant plus sensible que la vitesse initiale est plus faible, nous avons vérifié expérimentalement que :

5° l'effet photomagnétoélectrique est d'autant plus marqué que la lumière incidente a une longueur d'onde plus grande.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Théorie de la diffusion de la lumière par les cristaux fortement piézoélectriques.* Note de M. **Jean Chapelle** et Mlle **Lucienne Taurel**, présentée par M. Jean Cabannes.

Lorsqu'une onde d'agitation thermique sillonne un cristal, les déformations qui lui sont associées ont pour effet de produire, par l'intermédiaire des constantes élasto-optiques, des variations de susceptibilité électrique qui sont à l'origine de la diffusion Rayleigh (1). Quand le cristal est piézoélectrique, il se propage avec l'onde un champ électrique (2); ce champ peut créer des modifications de susceptibilité électrique par l'intermédiaire des constantes électro-optiques; d'où une nouvelle cause de diffusion de la lumière.

Le but de cette Note est de fournir une expression correcte des variations de susceptibilité électrique qui se manifestent dans ce cas.

---

(1) J. Barriol, J. Chapelle et Mlle L. Taurel, *J. Chim. Phys.*, 51, n°s 7-8, 1954, p. 331.

(2) M. Cotte, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 445.

Soient

$$u = u_0\, e^{i[\omega t - (ax+by+cz)]},$$
$$v = v_0\, e^{i[\omega t - (ax+by+cz)]},$$
$$w = w_0\, e^{i[\omega t - (ax+by+cz)]}$$

les composantes par rapport à trois axes Ox, y, z, du vecteur élongation de l'onde d'agitation thermique. Les déformations liées à cette onde sont

$$S_1 = \mu_x u, \qquad S_4 = \mu_y w + \mu_z v,$$
$$S_2 = \mu_y v, \qquad S_5 = \mu_x w + \mu_z u,$$
$$S_3 = \mu_z w, \qquad S_6 = \mu_y u + \mu_x v,$$

en posant :

$$\mu_x = -ia, \qquad \mu_y = -ib, \qquad \mu_z = -ic.$$

Les équations fondamentales de la piézo électricité s'écrivent ([3]) :

$$T_j = \sum_i c_{ji} S_i - \sum_f e_{fj} E_f,$$

$$\frac{D_g}{4\pi} = \delta_g = \sum_i e_{gi} S_i + \sum_f \frac{\varepsilon_{fg}}{4\pi} E_f.$$

Dans ces expressions j et i peuvent prendre les valeurs, 1, 2, ..., 6; f et g les valeurs $1 = x$, $2 = y$, $3 = z$. T_j représentent les tensions internes, D_g les composantes du vecteur déplacement électrique $\vec{D}$.

Le champ électrique s'exprime en fonction des déformations en écrivant qu'il dérive du potentiel $\Phi = \Phi_0\, e^{i[\omega t - (ax+by+cz)]}$ et que, par suite de l'absence de charges libres dans le cristal, on a $\operatorname{div} \vec{D} = 0$. On obtient ainsi

$$E_f = -\frac{4\pi \mu_f \sum_{ig} e_{gi} \mu_g S_i}{\sum_{gf} \varepsilon_{gf} \mu_g \mu_f}.$$

Il en résulte qu'il suffit de remplacer, dans les expressions qui donnent les variations des susceptibilités électriques, les constantes élasto-optiques p_{ji} par d'autres constantes P_{ji} liées aux précédentes par la relation

$$P_{ji} = p_{ji} \quad \frac{4\pi \left(\sum_f r_{jf} \mu_f\right)\left(\sum_g e_{gi} \mu_g\right)}{\sum_{gf} \varepsilon_{gf} \mu_g \mu_f}.$$

Dans cette expression les r_{jf} représentent les constantes électro-optiques.

([3]) MASON, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, p. 39, Van Nostrand Company, 1950.

Lorsqu'on suppose que l'onde d'agitation thermique est donnée par $\vec{u}=\vec{u}_0 \cos 2\pi\left(Nt-\vec{\chi}.\vec{r}+\varphi\right)$ (¹), il suffit de remplacer μ_x, μ_y, μ_z par les quantités proportionnelles l, m, n, cosinus directeurs du vecteur d'onde $\vec{\chi}$.

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous, pour le phosphate monoammonique, les valeurs des p_{ji} et celles des P_{ji} lorsque l'onde d'agitation thermique se propage dans un plan perpendiculaire à l'axe quaternaire, à 45° des axes binaires $l=m=(\sqrt{2}/2)$, $n=0$. Dans les tableaux ci-dessous

$$R=\frac{2\pi r_{14} e_{14}}{\varepsilon}=0,57.10^{-3}.$$

Tableau des p_{ji}.

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{44}	0
0	0	0	0	0	p_{66}

Tableau des P_{ji}.

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	$p_{44}-R$	$-R$	0
0	0	0	$-R$	$p_{44}-R$	0
0	0	0	0	0	p_{66}

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de l'énergie de neutrons très lents après une diffusion inélastique par des polycristaux et des monocristaux*. Note de M. **Bernard Jacrot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On a effectué les premières mesures directes du spectre en énergie des neutrons de quelques millièmes d'électron-volt après diffusion inélastique par des substances mono- ou polycristallines. Ces mesures constituent un stade préparatoire à l'étude systématique par cette méthode du spectre de vibration d'un réseau cristallin.

Lorsque des neutrons d'une énergie bien inférieure à celles d'agitation thermique sont diffusés par un réseau cristallin, certains d'entre eux gagnent de l'énergie en absorbant un ou plusieurs phonons des ondes des vibrations cristallines (¹). En particulier, la mesure du spectre des neutrons diffusés inélastiquement à divers angles par un monocristal doit permettre de déterminer le spectre de vibration du réseau cristallin (²), (³).

Nous avons entrepris de mesurer ce spectre à l'aide d'un dispositif à temps-de-vol. Les neutrons sortant d'un canal de la pile de Saclay sont filtrés par un dispositif mécanique (⁴) qui donne un spectre porté sur la

(¹) Egelstaff, *Nature*, **168**, 1951, p. 290 et *AERE* N/R **1164** et **1165**, 1953.

(²) Lowde, *Proc. Roy. Soc.*, 221, 1954, p. 206.

(³) Herpin, Communication présentée au IIIᵉ Congrès International de Cristallographie, 1954.

(⁴) Galula et Netter (à paraître au *Journal de Physique*).

figure 1. Les neutrons diffusés à 90° sont détectés après un parcours de 1 m. Le bruit de fond dû aux neutrons parasites est abaissé par une importante protection de paraffine et carbure de bore.

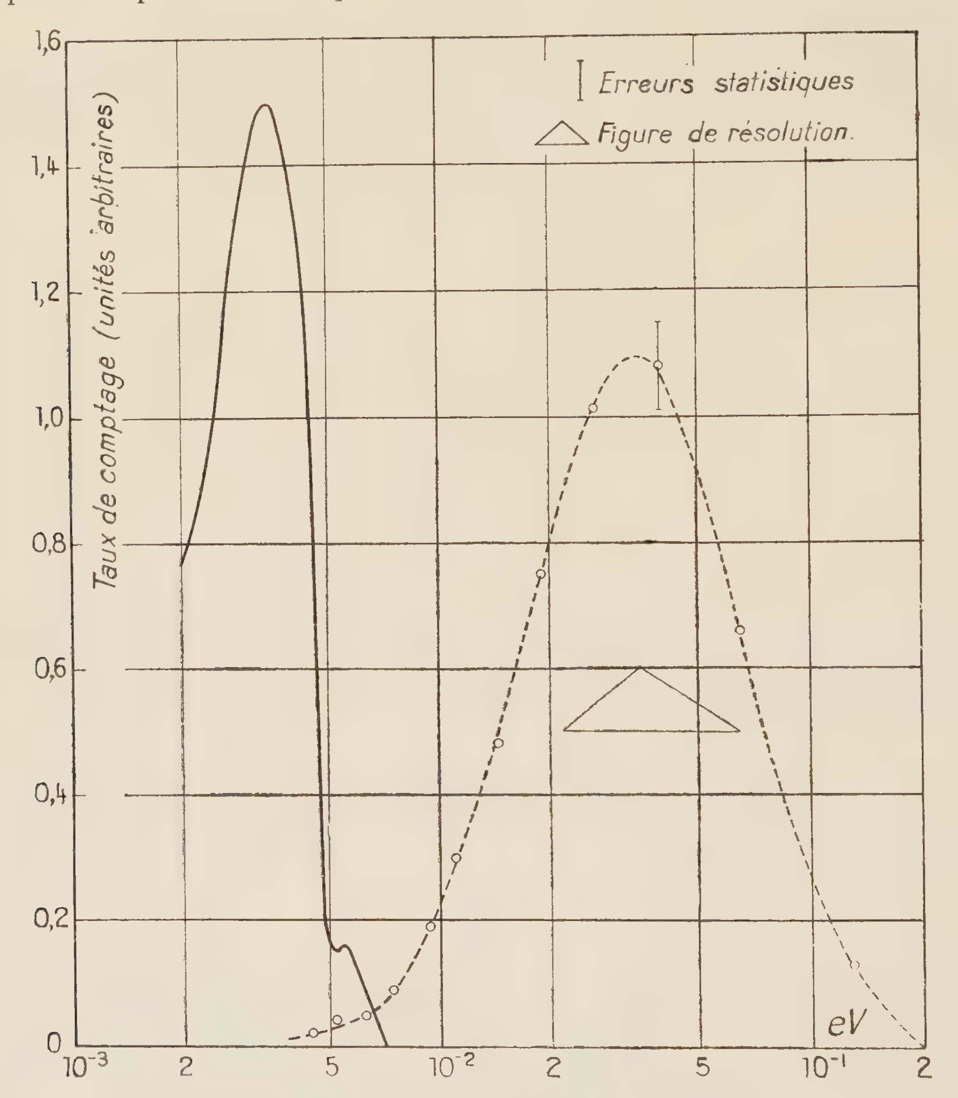


Fig. 1. — La courbe en trait plein donne le spectre des neutrons incidents. La courbe en tirets donne le spectre de ces neutrons après diffusion par du béryllium. Les deux ne sont pas normalisées l'une à l'autre.

Nous avons déterminé le spectre des neutrons diffusés par des échantillons polycristallins de Be, Al, Cu, Pb. Pour Al et Cu, qui ont des températures de Debye assez voisines, on a un gain moyen en énergie du même ordre de grandeur (15.10^{-3} eV). Les résultats obtenus avec Be ($\Theta_D = 1000°$) sont portés sur la figure 1. On remarque l'absence de diffusion inélastique incohérente. Le plomb donne un pic de Bragg pour $\lambda = 4,02$ Å qui masque le pic inélastique qui doit être bas en énergie ($\Theta_D = 88°$).

Avec un monocristal de cuivre (de géométrie analogue à celle de l'échantillon de Cu polycristallin), on observe un pic inélastique dont l'intensité, comme cela est prévisible, varie considérablement avec la position du cristal. La figure 2 représente, comparés avec le spectre donné par le diffuseur polycristallin, les résultats obtenus dans une disposition favorable du cristal.

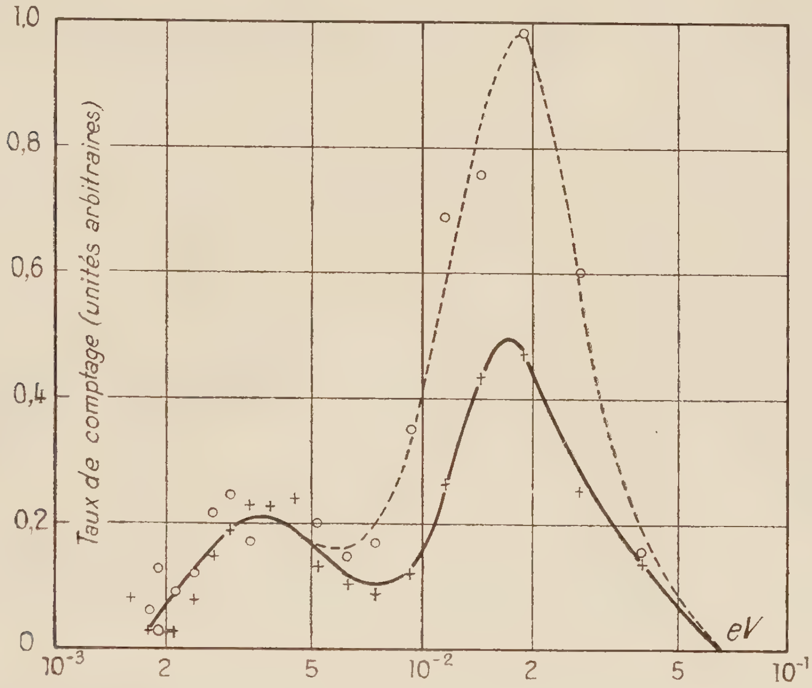


Fig. 2. — La courbe en trait plein est relative au cuivre polycristallin. La courbe en tirets est relative au monocristal de cuivre.

Ces mesures sont préliminaires mais les taux de comptage étant assez forts pour permettre d'améliorer très sensiblement la résolution, elles montrent la possibilité d'une étude systématique de l'énergie des neutrons très lents diffusés inélastiquement pour en déduire le spectre de vibrations de divers réseaux cristallins.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la détermination de la masse des particules lourdes instables, par photométrie des traces dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Lud van Rossum**, présentée par M. Eugène Darmois.

1. L'incertitude irréductible, due aux fluctuations statistiques de densité et de parcours, est comparée à la précision réellement atteinte.

2. Les résultats indiquent qu'une proportion importante des mésons lourds possède une masse entre 950 et 1 100 m_0.

(*) Séance du 7 février 1955.

1. La comparaison des techniques montre que seules des expériences analogues à celles qui ont servi à mesurer la masse des mésons π chargés [1] pourront donner une précision supérieure à celle que l'on obtient suivant la méthode « Ionisation-Parcours » dans les émulsions (excepté les cas où le bilan d'énergie de la désintégration peut fournir la masse).

La limite de la précision est donnée par les fluctuations statistiques de parcours et de densité. Quelle que soit la façon de mesurer la densité des traces, l'incertitude due aux fluctuations de densité s'évalue en tenant compte de deux grandeurs, toutes deux fonctions de la vitesse : *a*. L'erreur standard des fluctuations des mesures de densité, déterminée par des mesures le long de traces à densité constante; *b*. La variation relative de parcours qui correspond à une certaine variation de la grandeur caractérisant la densité. Elle se déduit de la pente de la courbe représentant cette grandeur en fonction de log R.

L'analyse de nos mesures montre que la précision pratiquement atteinte est de $\pm$ 6 % (erreur standard) pour une particule de masse $M = 0{,}5\ M_p$ dont la trace est mesurable jusqu'à $R = 2$ cm. La limite imposée par les fluctuations de densité et de parcours est de 3 % seulement. Elle descend à 2 % si la trace est mesurable jusqu'à $R = 5$ cm. Pour une particule de masse $M = 1{,}5\ M_p$, dont la trace est mesurable jusqu'à $R = 2$ cm, l'incertitude irréductible est de 4 % environ. Cette limite ne peut être atteinte que dans des émulsions à sensibilité et à développement très uniformes. On constate que la partie de la trace, donnant le plus d'information par unité de longueur, est celle située entre $R/(M/M_p) = 3$ mm et $R/(M/M_p) = 10$ cm.

La variation de la densité photométrique, en fonction du parcours résiduel, montre qu'une erreur systématique de 1 % dans la détermination de la densité conduit à une erreur d'au moins 4 % sur la masse. Nous avons utilisé une technique photométrique [2] et des procédés d'étalonnage limitant à moins de 0,5 % les erreurs qui peuvent subsister dans la détermination de la densité. Un éclairage à fente lumineuse réduit d'un facteur 8 environ la variation du contraste de l'image avec la profondeur de l'objet dans la couche. Une platine orientable autour d'un axe horizontal permet de faire coïncider avec le plan de vision des segments de trace inclinés par rapport au plan de l'émulsion. Les mesures sont réalisées de manière que la variation du flux lumineux, produite par une trace ayant une certaine densité, soit aussi grande que possible. La trace d'un proton en fin de parcours dans une émulsion Ilford G 5 produit une variation de 86 %. Pour des mesures utilisant seulement des traces ayant de 50

---

(1) F. M. Smith, W. Birnbaum et W. H. Barkas, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 765.

(2) L. van Rossum, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2234.

à 300 grains par 100 μ, le balayage optique périodique n'est pas une caractéristique essentielle de notre instrument.

La comparaison des traces doit tenir compte des variations du degré de développement dans le volume de l'émulsion. Nous avons évité d'introduire l'hypothèse, erronée, que ces variations affectent les traces proportionnellement à leur densité. Les traces d'étalonnage forment un réseau dans la région de la trace étudiée et nous avons comparé des segments ayant la même densité à la même distance de la surface. Dans certains cas nous avons utilisé un procédé de comparaison par densités moyennes, éliminant les variations du degré de développement avec la distance à la surface, sans qu'il soit nécessaire de connaître explicitement ces variations.

2. Les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont : K 24 Bristol : $(1030 \pm 80)\,m_e$, K 26 Br : $(990 \pm 65)\,m_e$, K 35 Br : $(1015 \pm 70)\,m_e$, K 37 Br : $(1050 \pm 100)\,m_e$ et τ 10 Br : $(950 \pm 80)\,m_e$. Deux mésons π ont donné les résultats $M = 263\,m_e$ et $M = 272\,m_e$, un méson μ a donné $M = 216\,m_e$. Le secondaire de K 24 est très probablement un méson μ de $E_c = (72 \pm 7)$ MéV [3], celui de K 37 est très probablement un électron [4]. Le secondaire de K 26 est probablement un méson léger, celui de K 35 est un méson léger ou un électron. Les résultats constituent une preuve en faveur de l'existence, parmi les mésons lourds, arrêtés dans les émulsions exposées en haute atmosphère, d'une proportion importante de particules dont la masse est comprise entre $950\,m_e$ et $1100\,m_e$. En admettant que les particules K 24, 26, 35 et 37 aient toutes la même masse, la moyenne est (1018 ± 38) ce qui est encore compatible avec la masse du τ $(965\,m_e)$.

Quatre autres particules, dont la nature était incertaine, ont été identifiées, comme étant des protons. Un ensemble de mesures, conduisant à une détermination de masse avec une précision de 6 à 7 %, comprend environ 3000 cellules de 50 μ. Un ensemble de 80 cellules peut être suffisant pour décider si une trace est due à un proton ou à une particule dont la masse est voisine de $1000\,m_e$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la température de fusion des carbures saturés normaux.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Paul Lebeau.

D'après Timmermans [1] la température de fusion limite des termes supérieurs de nombreuses séries homologues tend vers une limite commune égale à

(3) M. Renardier, *Comptes rendus du Congrès de Bagnères*, 1953, p. 158.

(4) M. W. Friedlander, D. Keefe, M. G. K. Menon et L. van Rossum, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1043.

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) *Les constantes physiques des composés organiques*, p. 257, Masson, Paris.

117° C environ. Depuis Mills, différentes formules empiriques qui permettent le calcul de la température de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone des composés des séries normales, ont été proposées [2]. Ces formules où figurent un nombre variable de constantes ne sont généralement valables que dans un intervalle où n varie de 10 à 60. D'autre part, certaines d'entre elles ne tiennent pas compte de l'alternance des températures de fusion et même fournissent une température de fusion maximum pour $n = 70$, valeur à partir de laquelle les températures de fusion F calculées décroissent.

L'étude des températures de fusion des carbures saturés normaux nous a conduit aux formules suivantes :

$$(1)\qquad F = \frac{0,239n}{(n+3,3)\,\dfrac{(0,000582n + 0,00159)}{n}} \quad \text{pour les carbures d'ordre pair,}$$

$$(2)\qquad F = \frac{0,239n}{\left(n + 3,3 + 7,1.10^{-0,239\frac{n}{2}}\right)\dfrac{(0,000582n + 0,00159)}{n}}$$

pour les carbures d'ordre impair;

où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne normale et F la température absolue de fusion.

Dans le tableau suivant figurent les valeurs calculées à côté des valeurs expérimentales.

n.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	n.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
4........	134,9	133,9	25........	326–327	326,8
7........	182,6	182,5	33........	344–345	344,5
8........	216,4	216,6	40........	355,2	355,3
13........	267–268	267,4	43........	358	358
14........	278,5	278,1	100........	388	387
20........	310,2	310,1			

Ces formules conduisent à une température commune de fusion limite de 411°K environ qui se rapproche beaucoup de la moyenne des températures limites fournies par les relations de Mills (407,4°K pour n impair, 417,2°K pour n pair). Elles ne renferment d'autre part que deux constantes empiriques, *les autres paraissant avoir une signification précise*.

En effet, dans une Note précédente [3], nous avons montré qu'à la température de fusion, le volume molaire liquide d'un carbure saturé normal augmentait de 17,87 cm³ quand on ajoutait à la chaîne un groupement CH_2 (PM = 14,026).

Pour n infini la densité limite ρ_L est donc $14,026/17,87 = 0,785$; d'autre part, d'après Biltz, le volume molaire du groupe CH_2 au zéro absolu

(2) *Ibid.*, p. 312 et suiv.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1776.

est 13,70 cm³ et la densité limite correspondante, pour une chaîne infiniment longue, est 14,026/13,70 = 1,024. *La constante 0,239 qui figure au numérateur des deux formules précédentes est donc égale à la différence de ces deux densités limites*, enfin la constante 3,3 commune aux deux dénominateurs est égale au rapport

$$\frac{\rho_L \text{(densité limite au point de fusion pour } n=\infty)}{\rho_0-\rho_L \text{(différence des densités limites à } 0^\circ\text{K et à la température de convergence pour } n=\infty)}.$$

Le facteur $(0,000582n+0,00159)/n$ n'est autre que la valeur $(d\rho/dt)_F$ de la variation de la densité en fonction de la température au point de fusion. On remarque que la courbe représentative de $(d\rho/dt)_F$ en fonction de n est une hyperbole d'équation :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F = 0,000582 + \frac{0,00159}{n}.$$

Le tableau suivant montre que les valeurs calculées coïncident avec les valeurs observées :

n	3.	8.	10.	12.	15.	20.	24
$10^{-6}\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F$ observé	1117	770	743	715	700	660	647
$10^{-6}\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F$ calculé	1112	780	741	715	700	661	648

En définitive la formule (1) s'exprime ainsi

$$F = \frac{(\rho_0-\rho_L)n}{\left[n+\left(\frac{\rho_L}{\rho_0-\rho_L}\right)_\infty\right]\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F}.$$

Dans la formule (2) relative aux composés d'ordre impair, le premier facteur du dénominateur se complique d'un terme correctif exponentiel rapidement décroissant et vraisemblablement lié à la dissymétrie de la chaîne par rapport à l'axe de rotation.

Ces relations ne s'appliquent que si n est supérieur à 5, c'est-à-dire, comme nous l'avons déjà dit ([3]) lorsque la longueur de la molécule l'emporte sur ses dimensions transversales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres de double décomposition dans les solvants mixtes et enthalpies libres des ions.* Note de M. **Maurice Davion**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les équilibres de double décomposition du système $(SO_4 - Cl_2)$ $(Ca - K_2)$ ont été étudiés dans une série de solvants hydroammoniacaux. Il est montré que ces équilibres obéissent à des lois simples, valables en solution concentrée. Leur variation isotherme en fonction de la composition du solvant est rapportée aux enthalpies libres des ions Ca et K dans l'eau et l'ammoniac purs.

La composition du solvant est caractérisée par le rapport

$$x = \frac{n_{(NH_3)}}{[n_{(NH_3)} + n_{(H_2O)}]},$$

n désigne le nombre de mol. g. dans la solution à l'équilibre. Nos mesures ont été restreintes au domaine $0,10 < x < 0,45$.

Le système étudié présente le caractère particulier suivant : la solubilité des ions SO_4 diminue rapidement lorsque x et la teneur en chlorures croissent. Ainsi, dès que $x = 0,15$, cette solubilité est négligeable dans les solutions saturées de chlorures. Ces ions SO_4 participent aux phases solides suivantes : le gypse (Gy) : $SO_4Ca, 2H_2O$, la syngénite (Sy) : $(SO_4)_2CaK_2H_2O$ et le sulfate de potassium (Sk) : SO_4K_2. Le gypse et le sulfate de potassium ne peuvent coexister à l'équilibre en présence d'une solution dans l'intervalle de température et pour les valeurs de x étudiés.

1. A une réaction de double décomposition, telle que

$$(1) \qquad (SO_4)_2CaK_2H_2O + 2ClK = 2SO_4K_2 + Cl_2Ca + H_2O$$

correspond la condition d'équilibre :

$$(2) \qquad (\Delta G^0) = 2G_{Sk} - G_{Sy} + \overline{G}_{H_2O} + \overline{G}^0_{Cl_2Ca} - 2\overline{G}^0_{ClK} = -RT \ln \frac{|Cl_2Ca|}{|ClK|^2},$$

G représente l'enthalpie libre molaire, (ΔG^0) l'enthalpie libre de référence de la réaction, $\overline{G}$ l'enthalpie libre molaire partielle, $\overline{G}^0$ l'enthalpie libre de référence en solution monosaline, $|u|$ l'activité de la substance u dans la solution et (u) sa concentration (en mol/g ou en ion/g pour 100 mol/g de solvant).

Nous avons étudié la composition des solutions pour plusieurs teneurs en chlorures, t (la température) et x étant fixés. Soit k le rapport

$$\frac{(Cl^2Ca)}{(ClK)^2} = \frac{(Ca)}{(K)^2}.$$

Une série d'essais a donné les résultats suivants pour $t = 20°$ et $x = 0,32$:

(Cl)	0,23	0,40	0,95	1,95	2,90	3,70
k	0,24	0,29	0,30	0,30	0,30	0,29

k reste presque constant lorsque (Cl) varie de 0,40 à 3,70. Sa diminution pour $(Cl) = 0,23$ correspond à l'importance prise par les ions sulfuriques : $(SO_4)/Ca \sim 1/5$. Des séries anologues de mesures pour lesquelles $x = 0,20$ et $x = 0,35$ ont vérifié le même fait : k reste constant, (Cl) variant dans un grand intervalle.

Or, l'ensemble des équilibres (1) caractérisé par $t, x = $ const. satisfait à la relation $(\Delta G^0) \sim$ const. En effet G_{Sk}, G_{Sy}, $\overline{G}^0_{Cl_2Ca}$, $\overline{G}^0_{ClK}$ ont des valeurs définies et les variations de $\overline{G}_{H_2O}$ sont faibles et peuvent être négligées. Le rapport $|Cl_2Ca|/|ClK|^2$ doit donc garder une valeur constante. Nous admettrons que

si les phases solides étaient entièrement insolubles, k resterait constant jusqu'aux plus grandes dilutions. Ceci revient à négliger les variations de $\overline{G}_{Cl_2Ca} - 2\overline{G}_{ClK}$ (ou $\overline{G}_{Ca} - 2\overline{G}_K$) en fonction de (Cl) devant ses variations en fonction de x. Alors $|Cl_2Ca|/|ClK|^2$ est assimilé à k et (ΔG^0) à $-RT \ln k$.

2. Nous avons étudié les variations isothermes de k et (ΔG^0) en fonction de x pour les points de coexistence ClK, Sy, Sk à 20° et 0° entre $x = 0,15$ et $x = 0,40$. Les relations linéaires suivantes ont été mises en évidence :

(3) à 0° : $(\Delta G^0) = -14,2x + 4,45$ kcal/mol,

(4) à 20° : $(\Delta G^0) = -13,9x + 5,05$ kcal/mol.

Pour interpréter ces variations, référons-nous à l'égalité (2) : $\overline{G}_{H_2O}$ ne dépend que des forces d'attraction entre H_2O et NH_3 du type dipôle-dipôle et ses variations peuvent être négligées devant celles de $\overline{G}^0_{Ca}$ et $\overline{G}^0_K$ qui dépendent des forces d'attraction du type ion-dipôle, plus considérables. Il est possible de justifier expérimentalement cette simplification : à la réaction qui fait intervenir non plus le couple Sy-Sk mais le couple Gy-Sy, correspond la valeur suivante de (ΔG^0) :

(5) $$(\Delta G^0) = G_{Sy} - 2G_{Gy} + 3\overline{G}_{H_2O} + \overline{G}^0_{Ca} - 2\overline{G}^0_K$$

si G_{H_2O} ne varie que faiblement avec x, nous devons retrouver les coefficients de x des égalités (3) et (4). Les résultats des quelques mesures effectuées montrent que (ΔG^0) est de la forme

(6) $$(\Delta G^0) \sim -15x + \text{const.}$$

3. La variation linéaire de (ΔG^0) en fonction de x s'interprète le plus simplement en supposant que $\overline{G}^0_{Ca}$ et $\overline{G}^0_K$ sont aussi des fonctions linéaires de x dans l'intervalle étudié. Comparons cette variation avec les données actuelles sur les enthalpies libres de formation (en kcal) dans l'eau : $\Delta G^0_K = -67,5$ (1); $\Delta G^0_{Ca} = -127,5$ (2), (3) et dans l'ammoniac (4) : $\Delta G^0_K = -47$; $\Delta G^0_{Ca} = -100$. L'écart des valeurs de $\Delta G^0_{Ca} - 2\Delta G^0_K$ dans les deux solvants purs est $-13,5$ kcal. Nous retrouvons la variation fictive de (ΔG^0) entre $x = 0$ et $x = 1$: il semble que les variations linéaires constatées s'étendent au domaine $x = 0$, $x = 1$.

Les résultats de l'étude par A. Chrétien et A. Gilliot (5), (6) du système $(SO_4 - Cl_2)(Na_2 - K_2)$ en solution hydroammoniacale se prêtent à

---

(1) G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, Mc Graw-Hill Book, NewYork, London, 1923.

(2) M. Tamele, *J. Phys. Chem.*, 28, 1924, p. 502-505.

(3) C. Drucker et F. Luft, *Z. Phys. Chem.*, 121, 1926, p. 307-329.

(4) W. M. Latimer et W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4147-4149.

(5) A. Chrétien et A. Gilliot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 55.

(6) A. Gilliot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 922.

des observations semblables : *a.* la différence des valeurs de $\Delta G^0_{Na} - G^0_K$ dans l'ammoniac et dans l'eau est $-1,5$ kcal ([1]), ([4]); *b.* les équilibres de coexistence ClK-glasérite-SO_4K_2 à 20° vérifient la relation $(\Delta G^0) \sim -2x + 0,45$ si l'on prend $(\Delta G^0) = -RT \ln (Na)/(K)$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fixation sur les cheveux de l'arsenic minéral en solution aqueuse.* Note de MM. **Marcel Le Peintre** et **Henri-René Olivier**, présentée par M. Louis Hackspill.

La fixation de l'arsenic minéral sur les cheveux en milieu aqueux dépend (toutes choses restant égales d'ailleurs) : 1° de la valence de cet élément; 2° du pH de la solution imprégnante. Au pH 7,3 et pour de faibles concentrations en As III (100 γ/*l*) on peut obtenir une vitesse de fixation notable en présence de substances réductrices agissant de façon complexe.

La fixation de l'arsenic minéral en milieu aqueux a été étudiée par E. Gordon Young et F. A. H. Rice ([1]), puis par R. Michon ([2]).

La nature de la liaison entre l'arsenic exogène et le cheveu est loin d'être élucidée. Pour mieux connaître le mécanisme de fixation, nous avons étudié l'importance des propriétés physicochimiques des solutions arsenicales imprégnantes, en faisant varier systématiquement le pH et la valence du métalloïde. Des cheveux n'ayant subi aucun traitement après leur prélèvement ont été immergés dans des solutions renfermant 100 mg/l d'As V respectivement aux pH 3,8, 5,6, 7,6, 9,6, pendant 9 jours. La même opération a été réalisée avec des solutions à 100 mg/l d'As III aux mêmes pH et pendant le même temps à l'abri de l'air. Les cheveux utilisés renferment naturellement 3 γ/g d'arsenic. Ayant remarqué, comme E. G. Young et F. A. H. Rice, par des essais préliminaires une évolution du pH dans le temps, les solutions utilisées ont été fortement tamponnées, le pH est alors resté constant pendant les expériences. Les cations des solutions imprégnantes sont des métaux alcalins (K et Na).

Pour apprécier la solidité de la liaison arsenic-cheveu, nous avons utilisé le processus d'élution de certains toxicologues, c'est-à-dire lavage des cheveux à l'eau courante puis trempages successifs de 1 h dans chacun des réactifs suivants : HCl dilué à 5 %, eau distillée, alcool à 90° et acétone. Les résultats sont alors rassemblés dans le tableau suivant :

As V.		As III.	
pH.	As fixé (γ/g).	pH.	As fixé (γ/g).
3,8	23	3,8	24
5,6	5	5,6	18
7,6	3	7,6	20
9,6	3	9,6	40

([1]) *J. Lab. Clin. Méd.*, 29, 1944, p. 439.
([2]) *Ann. Méd. Lég.*, 2, 1954, p. 96.

Il apparaît que l'As V ne se fixe solidement qu'au-dessous du pH 5,6, tandis que l'As III reste toujours lié en quantité notable et augmente vers le pH 9,6.

L'analyse des liquides d'élution des cheveux ayant fixé As III, révèle une perte d'environ 70 % de l'arsenic fixé avant les trempages. Nous avons augmenté les temps de trempages successifs des cheveux ayant fixé As III en les portant de 1 h à 3 h, dans ces conditions l'arsenic des cheveux n'a diminué que de 10 % par rapport à l'arsenic des cheveux trempés 1 h. Les liquides de l'élution qui a duré 12 h n'ont donc dissous que 3 % de l'As III initialement fixé. Nous voyons que 30 % de l'arsenic primitivement fixé reste solidement lié aux cheveux et ne s'élimine ensuite que très difficilement.

Pour expliquer ces résultats et diriger nos futurs essais nous avons fait l'hypothèse suivante sur le mécanisme de fixation de l'As III. L'As III s'adsorberait d'abord sur le cheveu, puis réduirait les liaisons —S—S— de la kératine en donnant de l'As V et des groupes —SH, une nouvelle quantité d'As III se combinerait aux —SH formés. Le lavage acide éliminerait l'As V et n'attaquerait que faiblement l'As III lié au soufre pour lequel il a une grande affinité. A l'appui de cette hypothèse il nous faut citer les travaux de N. Strafford, P. F. Wyatt et F. G. Kershaw (3) qui extraient sélectivement au chloroforme en milieu acide (10 N) As III d'un mélange d'As III et As V avec le diéthyldithiocarbamate d'ammonium. De même la fixation de As III par les —SH du 2.3 Dimercapto-1-propanol est bien connue. Ces remarques nous ont suggéré d'abaisser le potentiel d'oxydoréduction des solutions d'As III. Nous avons donc immergé pendant 4 jours des cheveux dans une solution à pH 7,3 renfermant As III (50 mg/l) et un mélange hydrosulfite-sulfite déjà utilisé par l'un de nous (4).

Les cheveux ainsi traités furent lavés à l'eau et trempés comme précédemment dans diverses solutions pendant 1 h. L'analyse de ces cheveux nous a montré qu'ils renfermaient 3 000 γ/g d'arsenic. Ce résultat est en accord avec notre hypothèse.

Pour de faibles concentrations en As III 100 γ/l et avec le mélange hydrosulfite-sulfite nous avons fixé après 45 jours 60 γ/g d'arsenic sur les cheveux, les élutions étant toujours faites de la même façon. Ces résultats sont indépendants de l'origine féminine ou masculine des cheveux.

En conclusion, il apparaît que la méthode d'élution précédemment décrite et utilisée par les toxicologues enlève l'As V faiblement fixé

(3) *Analyst*, **70**, 1945, p. 232.
(4) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 359.

au-dessus du pH 5,6, mais qu'elle est incapable d'éliminer l'As III exogène combiné à la kératine.

Les réducteurs en abaissant le potentiel d'oxydoréduction du milieu augmentent considérablement l'As III fixé sur les cheveux même aux très faibles concentrations, ceci tend à montrer la nature chimique de la liaison As III-cheveu.

La liaison en milieu acide de l'As V a certainement une origine différente et mérite une autre étude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude enthalpique des changements d'état d'une phase adsorbée.* Note (*) de MM. **Gabriel Boutillon, Charles Eyraud** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le problème du changement d'état des phases adsorbées a déjà été l'objet d'études théoriques ([1]) et expérimentales. Les méthodes utilisées jusqu'ici sont l'étude de la variation de propriétés électriques ([2]), des courbes de tension de vapeur ([3]), la dilatométrie ([4]), les mesures de capacité et de conductibilité calorifiques ([5]). L'analyse thermique différentielle permet, par sa sensibilité bien supérieure, une étude plus détaillée de ces phénomènes.

Nous avons effectué des essais sur trois adsorbants : une alumine préparée par activation d'hydrargillite à 500°, de surface spécifique 122 m^2/g, un gel de silice macroporeux, de surface spécifique 200 m^2/g, un charbon actif, de surface spécifique 500 m^2/g. La figure 1 reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle enregistrées pour six échantillons d'alumine, I à VI, ayant respectivement adsorbé 94, 130, 174, 210, 223, 260 mg de vapeur d'eau par gramme d'alumine. Les courbes supérieures sont relatives à un régime de température décroissant de — 2°/mn, les courbes inférieures, à un régime de température croissant de + 2°/mn. Les essais ont été poursuivis à plus basse température, mais jusqu'à — 190°, on

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) Kubelka, *Z. Electrochem.*, 38, 1932, p. 611.

([2]) Higuti et Shimizu, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 198.

([3]) Patrick et Land, *J. Phys. Chem.*, 38, 1934, p. 1201; Batchelor et Foster, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 300; Brown et Foster, *Nature*, 169, 1952, p. 37; Coolidge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 596; Milligand et Rachford, *ibid.*, 36, 1932, p. 387; Emmett et Cines, *J. Phys. colloïd. Chem.*, 51, 1947, p. 12; *J. Phys. Chem.*, 51, 1947, p. 1261.

([4]) Foote et Saxon, *J. Amer .Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1103; Jones et Gortner, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 387; Balwant Rai Puri, Lekh Raj Sharma et M. L. Lakhanpal, *ibid.*, 58, 1954, p. 290.

([5]) Patrick et Kemper, *J. Phys. Chem.*, 42, 1938, p. 369; Higuti et Iwagani, *ibid.*, 56, 1952, p. 921.

n'observe plus d'autre phénomène que la condensation de l'air dans les pores. Aux faibles teneurs en eau adsorbée, l'analyse ne décèle qu'un phénomène thermique, entre — 20 et — 30°, dont l'importance croît avec la quantité d'eau adsorbée. Sur l'enregistrement, parallèlement à une accen-

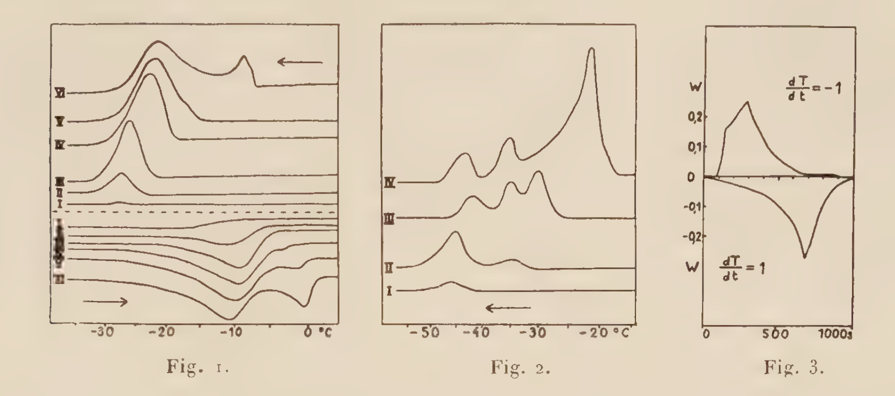


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

tuation du pic correspondant, on observe un déplacement progressif, vers l'abscisse 0°, de l'extrémité du pic la plus proche de cette abscisse. Puis, à partir d'une certaine teneur en eau, ce pic ne se modifie plus, mais un second pic apparaît, plus près de 0°, qui se développe de la même manière quand croît le poids d'adsorbat. Ces deux pics s'observent sur les deux réseaux de courbes de la figure 1. Ils restent distincts de celui correspondant à l'eau non adsorbée, si on opère sur une suspension aqueuse d'un échantillon saturé. La figure 2 reproduit les courbes obtenues avec des échantillons I à IV de gel de silice ayant adsorbé respectivement 84, 111, 184, 237 mg de vapeur d'eau par gramme de gel. Les courbes I à III ont été obtenues à un régime de température de — 2°/mn, la courbe IV à un régime de — 1°/mn. Il est clair que le phénomène est tout à fait analogue à celui décrit sur l'alumine, sauf qu'il se traduit ici par trois pics. Les courbes enregistrées en température croissante ne permettent pas de distinguer les pics, le phénomène étant toujours plus étalé au réchauffage. Les courbes obtenues avec du benzène adsorbé sur gel de silice (570 mg/g) présentent chacune un pic de même forme que le plus important observé sur l'eau. L'eau adsorbée sur charbon actif donne un très petit pic vers — 30°, le phénomène n'est pas décelable en température croissante. On peut tirer des conclusions très intéressantes sur la répartition des rayons de pores de l'adsorbant, à partir de ces réseaux de courbes et de l'équation thermodynamique

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{2\gamma M}{\Delta H\, dr}$$

où ΔT est l'abaissement de la température normale T_0 de changement d'état d'un adsorbat de tension superficielle γ, de masse moléculaire M,

de densité d, ΔH étant la variation d'enthalpie correspondante au changement d'état, r étant le rayon de pore de l'adsorbant. Ainsi, l'alumine présenterait deux domaines distincts de porosité, la silice trois. Mais, il est bien évident qu'il n'est pas légitime d'utiliser dans ce cas, les valeurs γ et ΔH relatives à l'état normal de l'espèce chimique considérée, même en tenant compte des corrections de température. En ce qui concerne ΔH, les premiers essais d'analyse enthalpique différentielle ([6]) entrepris pour mesurer les énergies ont donné des chaleurs latentes de 20 à 25 cal par gramme d'eau adsorbée sur gel de silice à des teneurs de 450 et 655 mg/g, soit environ le tiers de la chaleur latente de fusion de la glace, aux températures d'expérience. La figure 3 reproduit les courbes de puissance en fonction du temps, à des régimes de — 1°/mn et + 1°/mn, concernant un échantillon de 1,87 g de gel de silice ayant adsorbé 0,84 g d'eau. On peut penser que, du point de vue enthalpique, l'état adsorbé est intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. En effet, par son double effet d'empêchement stérique et de polarisation, la surface limite les degrés de liberté des molécules adsorbées. D'autre part, la substitution d'une interface solide-solide à une interface liquide-solide, et inversement, implique aussi un second terme dans la variation d'enthalpie lors du changement d'état.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vitesse de réaction et mécanisme au voisinage de l'équilibre*. Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré qu'au voisinage de l'équilibre la vitesse d'une réaction élémentaire est

$$V = \frac{V^+ A}{R T}, \tag{1}$$

V^+ étant la vitesse absolue de la réaction et A son affinité, et que pour une description thermodynamique complète, c'est-à-dire dans laquelle tous les constituants intermédiaires sont représentés, les relations de Gibert-Onsager sont satisfaites. Mais l'expression que nous donnons de la vitesse d'une réaction globale en fonction de son affinité n'est pas générale. Nous allons établir ici la relation qui existe entre ces deux grandeurs.

La description thermodynamique utilisée dans la Note précédente peut être transformée en une description équivalente dans laquelle la première réaction

([6]) Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 897.

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1379.

est la réaction globale. Au voisinage de l'équilibre, les vitesses sont

(2) $$v_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} \frac{A_j}{T} \qquad (1 \leq i \leq n).$$

D'après les formules de transformation établies par I. Prigogine ([2]), les L_{ij} sont des fonctions linéaires homogènes des vitesses absolues. Comme les variations de nombre de moles relatives aux constituants intermédiaires sont négligeables devant celles relatives aux produits initiaux et finaux, on peut considérer que toutes les vitesses de réaction sont nulles à l'exception de $v_1 = v$, vitesse de la réaction globale qui est alors donnée par l'équation

(3) $$\begin{vmatrix} L_{11}\frac{A}{T} - v & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21}\frac{A}{T} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \dots\dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1}\frac{A}{T} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

soit

(4) $$v = \frac{D}{M_{11}} \frac{A}{T},$$

D est le déterminant des L_{ij} et M_{11} le mineur relatif à L_{11}. Le calcul direct de (D/M_{11}) en fonction des vitesses absolues est extrêmement compliqué ; ce coefficient se calcule plus simplement en s'aidant des deux propriétés suivantes :

a. Si une réaction globale $A = N$ *s'effectue en n stades successifs et si pour chacun de ces stades on a* $v_i = L_i(A_i/T)$, *pour la réaction globale on a* $v = L(A/T)$ *avec*

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \dots + \frac{1}{L_n}.$$

L'affinité de la réaction globale est

(5) $$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n.$$

Comme B, C, ..., M ne sont que des groupes intermédiaires :

(6) $$v = v_1 = v_2 = \dots = v_n,$$

soit

(7) $$\frac{v}{L_i} = \frac{A_i}{T},$$

donc

(8) $$v\left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \dots + \frac{1}{L_n}\right) = \frac{A}{T}.$$

([2]) *Bull. cl. sc. Acad. Roy. Belg.*, 32, 1946, p. 30-35.

β. *Si une réaction globale peut se faire par n processus parallèles et si pour chacun de ces processus on a* $v_i = L_i(A/T)$, *pour la réaction globale on a* $v = L(A/T)$ *avec*

$$L = L_1 + L_2 + \ldots + L_n,$$

ce qui est évident.

Nous avons considéré ici la vitesse v et la « force » (A/T) alors qu'en toute rigueur ce que nous venons de dire ne s'applique qu'aux différentielles dv et $d(A/T)$ pour $v = 0$ et $(A/T) = 0$. Nous allons examiner dans quel domaine autour de l'équilibre l'approximation que nous avons faite est valable.

Pour une réaction élémentaire, l'expression exacte de la vitesse de réaction est de la forme

$$V = B(k^+ a^+ - k^- a^-), \tag{9}$$

soit

$$V = V^+\left(1 - e^{-\frac{A}{RT}}\right) \tag{10}$$

ce qui se confond avec la relation (1) dans la mesure où $(A^2/2R^2T^2)$ est négligeable devant (A/RT).

Les vitesses absolues sont essentiellement positives, si bien qu'au voisinage de l'équilibre les réactions élémentaires se font toujours dans le sens où leur affinité est positive. Considérons l'expression (5); si chacun des stades $1, 2, \ldots, n$ est une réaction élémentaire, les affinités $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont soit toutes positives soit toutes négatives. La valeur absolue de l'affinité de la réaction globale est ainsi plus grande que la valeur absolue de l'affinité d'une réaction intermédiaire quelconque. Il en résulte que si l'affinité de la réaction globale est petite devant (RT) l'approximation que nous avons faite est parfaitement justifiée.

Remarquons finalement que les coefficients L se calculent d'une façon analogue aux conductances électriques. Il semble tout indiqué de les appeler *conductances chimiques*.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages*. Note (*) de M. **Daniel Balesdent**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Ayant montré l'intérêt que devait présenter l'emploi d'une méthode chimique pour la détermination des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages [1], nous avons étudié l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène en présence d'or. Le cuivre formant avec l'or une solution solide, la réaction

$$Cu_2S + H_2 = 2\,Cu + H_2S$$

(*) Séance du 7 février 1955.

[1] D. Balesdent et M. Dodé, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2236.

devient bivariante. La constante d'équilibre K, dont la valeur est bien connue, grâce aux mesures de AA. Brooks [2], se trouve liée à l'activité a du cuivre dans l'alliage par la relation

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} a^2.$$

La mesure du rapport $\rho = p_{H_2S}/p_{H_2}$ en fonction du titre N en cuivre de l'alliage fournit immédiatement la valeur de l'activité $a = \sqrt{K/\rho}$ et du coefficient $\gamma = a/N$.

Les expériences ont été conduites, en circuit fermé, dans un appareil à double enveloppe, afin d'éviter les pertes éventuelles d'hydrogène par suite de la porosité de la silice. Une pompe en verre assurait la circulation des gaz. La composition de ceux-ci a été déterminée par des mesures de pressions. A cet effet, on isolait une partie du circuit gazeux et l'on y mesurait la pression avant et après condensation de l'hydrogène sulfuré. Après les mesures, les gaz étaient remis en circulation dans l'appareil entier, si bien que les mesures n'apportaient aucune perturbation à l'atteinte de l'équilibre. L'alliage d'or et de cuivre a été introduit dans l'appareil à l'état de feuilles de 10 μ d'épaisseur, coupées en petits morceaux. Des additions convenables d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène, permettaient d'obtenir les titres désirés pour l'alliage.

Après chaque introduction de gaz, on effectuait une série de mesures aux différentes températures choisies. Le volume de l'appareil (250 cm³) étant faible devant le poids d'alliage utilisé (10 g), le titre de l'alliage variait très peu au cours de telles mesures; pour faciliter l'exposé des résultats, nous avons ramené les valeurs de ρ mesurées à celles que l'on aurait eu si le titre, dans chaque série, avait gardé sa valeur moyenne. Nous donnons ci-dessous les valeurs que nous avons obtenues pour l'expression — RT Log γ, laquelle est plus intéressante que les activités elles-mêmes pour l'interprétation des propriétés des solutions.

T(° K).	800.	870.	950.	1 050.	1 150.	N.
— RT Log γ	3 678	3 718	–	–	–	0,19
	3 568	3 593	–	–	–	0,21
	3 318	3 361	3 408	–	–	0,26
	3 091	3 121	3 153	3 213	3 231	0,30
	2 916	2 948	2 967	3 012	3 058	0,33
	–	–	–	2 870	–	0,35
	2 656	2 709	2 727	2 757	2 802	0,37
		–	2 614	2 658	2 723	0,38
	–	2 355	2 372	2 377	2 433	0,42
	2 144	–	2 159	2 176	2 226	0,45
		–	1 990	1 996	2 016	0,48

Indiquant par une étoile * toute grandeur relative à un constituant pur, les

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2464-2467.

valeurs du tableau permettent de calculer l'entropie et l'enthalpie spécifique du cuivre dans l'alliage

$$s = s^* - R\,\mathrm{Log}N - \left[\frac{\partial(RT\,\mathrm{Log}\gamma)}{\partial T}\right]_N.$$

Nos valeurs montrent que le second terme de cette expression, bien que faible, n'est pas nul. La solution, sans être absolument régulière, n'en est cependant pas très éloignée. Nous avons pu, avec une bonne approximation, exprimer ce second terme par une fonction de $(1-N)$, valable à toute température :

$$s = s^* - R\,\mathrm{Log}N + 0{,}84(1-N)^2.$$

On en déduit, pour l'enthalpie spécifique du cuivre dans l'alliage :

$$h = h^* + RT\,\mathrm{Log}\gamma + 0{,}84\,T(1-N)^2,$$

ce que l'on peut représenter, avec une assez bonne approximation, par l'expression

$$h = h^* - 7500\,(1-N)^2 - 350\,(1-N)^3 + 4250\,(1-N)^4,$$

ce qui revient à représenter nos valeurs expérimentales par l'expression analytique

$$RT\,\mathrm{Log}\gamma = -(7500 + 0{,}84T)(1-N)^2 - 350\,(1-N)^3 + 4250\,(1-N)^4.$$

L'intégration de l'équation de Duhem-Margules donnerait les entropies et les enthalpies spécifiques de l'or dans l'alliage.

Ces résultats fournissent pour la solution or-cuivre un écart à l'idéalité plus grand que ne l'ont trouvé nos prédécesseurs, par mesure de f. é. m. (3), (4), (5); leurs valeurs de RT Logγ n'atteignent que 25 à 75 % des nôtres, et varient en outre fortement avec la température. Il semble que les forces électromotrices mesurées soient trop faibles, les mesures devant être perturbées par un phénomène de nature mal connue.

Les quelques valeurs obtenues en 1940 par Knepper et Schenck (6) pour la composition de mélanges H_2S, H_2 en présence de sulfure de cuivre et d'or en poudre se rapprochent davantage des nôtres, tout en leur restant inférieures de 15 % environ. Sans doute l'équilibre véritable n'était-il pas atteint dans leurs expériences.

---

(3) C. Wagner et G. Engelhardt, *Z. Physik. Chem.*, A 159, 1932, p. 241-267.

(4) F. Weibke et U. Quadt, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 715-727.

(5) P. Chiche, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 361-398.

(6) R. Schenck, *Naturforsch. u. Medizin in Deutschland*, Bd 27, 1939-1946, p. 60-64.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la surtension du cadmium dans des solutions de sulfate de cadmium.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a relevé les courbes de surtension sur des cathodes de Cd, dans des solutions de sulfate de Cd et en présence d'un excès de SO_4H_2. Ces courbes présentent toutes un palier de diffusion mais n'ont pas de portion rectiligne expérimentale. En tenant compte de la diffusion, on a pu vérifier, dans ce cas particulier, la théorie générale de la surtension de R. Audubert et déterminer les valeurs des coefficients de transfert.

La théorie générale de la surtension de R. Audubert s'exprime par l'équation

$$(1) \qquad I = K[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} - K'[M]\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}$$

dans laquelle : I est la densité de courant traversant l'électrode étudiée, K et K' les constantes cinétiques, $[M^{+\nu}]$ et $[M]$ les activités des ions dans la solution et des atomes sur l'électrode, W et W' les énergies d'activation, α et β les coefficients de transfert, ν la valence de l'ion qui se décharge, $\mathcal{F}$ le Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et V le potentiel de l'électrode.

L'étude de la surtension du Cd présente un certain nombre de difficultés bien connues dues principalement aux modifications de l'état de surface de l'électrode au cours de l'électrolyse. Les conditions données, choisies après une étude préalable, dans lesquelles nous nous sommes placée, permettent d'éviter ou de réduire ces phénomènes parasites.

Toutes les expériences ont été faites à 20°C, sous azote, dans des solutions N/10, N/50, N/100 en sulfate de cadmium, en présence de SO_4H_2 (0,24 N, N, 2,4 N) pour réaliser des forces ioniques constantes au cours des mesures. Dans tous les cas, le rendement de dépôt était de 100 %. Toutes les électrodes étaient décapées et préparées de la même manière par cadmiage préalable. L'expérience montre que l'application du courant, au début de l'expérience, entraîne une modification de l'état de surface de l'électrode, mais que dès la deuxième courbe les phénomènes sont sensiblement reproductibles surtout dans les solutions diluées en ions Cd^{++} où le dépôt cathodique est peu important.

Dans le cas général de la théorie de la surtension, la courbe log(I) en fonction de η présente trois régions : la première, aux intensités les plus faibles, où la réaction inverse n'est pas négligeable, permet le calcul de β ; la deuxième où la réaction inverse devient négligeable et où la diffusion n'intervient pas est une droite dont la pente permet le calcul de α ; la troisième où la diffusion est

(*) Séance du 31 janvier 1955.

importante et où l'intensité efficace est donnée par $I' = I/(1 - I/I_\infty)$, I_∞ étant le palier de la diffusion.

Dans le cas du cadmium les courbes de surtension obtenues (*fig.* 1) ne présentent pas de portion rectiligne. La diffusion intervient même dans le domaine où la réaction inverse n'est pas négligeable.

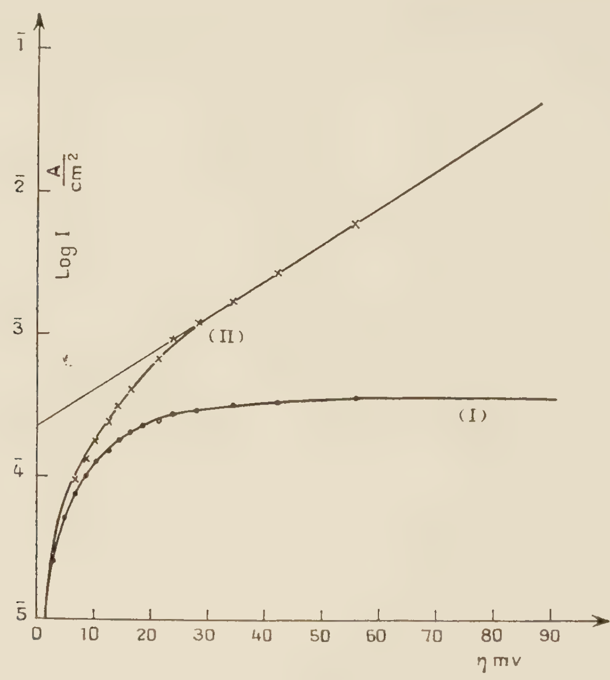


Fig. 1. — Solution : SO_4Cd N/10, SO_4H_2 2,4N 20°.
I, courbe expérimentale; II, correction de la diffusion.

On tient compte de la diffusion en écrivant que

$$[Cd^{++}] = [Cd^{++}]_0 \left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right), \tag{2}$$

En écrivant qu'à l'équilibre $I_0 = 0$, on peut éliminer $[Cd]$; en posant ensuite $\eta = V - V_0$, l'équation (1) devient

$$I = k[Cd^{++}]_0 \left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right) e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} \left[1 - \frac{e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}}{1 - \frac{I}{I_\infty}}\right]. \tag{3}$$

En passant aux logarithmes on a

$$\left[\log I - \log\left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right)\right] - \left[k' + \frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{RT}\log e\right] = \log\left[1 - \frac{e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}}{1 - \frac{I}{I_\infty}}\right]. \tag{4}$$

Les termes de la première parenthèse représentent la courbe II (intensité

efficace compte tenu de la diffusion $[\log I' = \log I - \log(1 - I/I_\infty)]$. Les termes de la deuxième parenthèse sont les points sur la droite et son prolongement.

En appliquant l'équation (4) au bas de la courbe où la réaction inverse intervient, on peut tirer la valeur de $(\alpha + \beta)$, en tenant compte de $\nu = 2$ et $RT/\mathcal{F} \log e = 58$ mV à 20° C.

On a obtenu les résultats suivants :

	SO_4Cd N/10.		SO_4Cd N/50.		SO_4Cd N/100.	
	α.	$\alpha+\beta$.	α.	$\alpha+\beta$.	α.	$\alpha+\beta$.
SO_4H_2 0,24N	0,74	0,98	–	–	–	–
SO_4H_2 N	–	–	0,76	–	0,76	1,25
SO_4H_2 2,4N	0,76	1,06	–	–	0,8	1,3

Ces résultats établissent que la théorie générale s'applique à la décharge des ions Cd^{++} Mais les valeurs obtenues pour β, tout au moins dans les cas où la force ionique est grande par addition de SO_4H_2 très concentré, semblent trop élevées. Cette anomalie pourrait être expliquée par l'existence d'effets de corrosion. L'étude de ce facteur montre, en effet, que, au cours de la corrosion du cadmium en solution d'acide sulfurique, le potentiel devient plus positif, ce qui correspond effectivement à une augmentation de β.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'électrolyse de la cryolithe pure et des solutions cryolithiques d'alumine.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, présentée par M. Eugène Darmois.

L' « effet d'anode » dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue est dû à une couche isolante fortement adsorbée par le graphite de l'anode, et dont on montre la particulière stabilité, même en présence de solutions cryolithiques d'Al_2O_3. On en déduit que l'acte primaire à l'anode, dans l'électrolyse d'une solution d'Al_2O_3, ne peut être que la décharge des ions O^{--}.

Les mesures de tension de décomposition faites jusqu'ici sur des solutions d'Al_2O_3 dans la cryolithe fondue, montrent, par la diversité des résultats obtenus, que les conditions expérimentales ont une énorme influence sur ces mesures. Des études sur l'influence de ces conditions ont déjà été faites [*voir* par exemple (1) et (2)].

J'apporte ici des mesures qui n'ont de sens que pour les conditions expérimentales fixées, et qui n'ont de valeur que par comparaison à d'autres mesures faites dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) A. Vajna, *Bull. Soc. franç. électr.*, 7e série, 2, 1952, n° 14, p. 85-91.

(2) *Bull. Soc. franç. électr.*, 6e série, 7, 1947, n° 74, p. 531-544.

Les mesures sont faites à la température arbitrairement choisie de 1020°C. Le creuset en graphite sert d'anode et sa cavité cylindrique intérieure, de 40 mm de diamètre, 90 mm de haut reçoit une charge de 160 g de cryolithe pure ou additionnée de 1/4 équiv-g électrolytique d'Al_2O_3 (*voir* schéma). La cathode, cylindrique également, est une barre creuse de graphite de 16 mm de diamètre extérieur; elle contient un protège-couple en acier inoxydable et le couple Pt-PtRh, qui par l'intermédiaire d'un régulateur de température régularise la température du bain à $\pm 2°$ près. La cathode est placée au centre du creuset et son extrémité plate est à 12 mm du fond de celui-ci. On trace alors une courbe tension-courant par points aussi rapprochés que possible, à partir d'une densité de courant de 0,25 A/cm² à la cathode (soit environ 0,08 A/cm² à l'anode), et par intensités décroissantes.

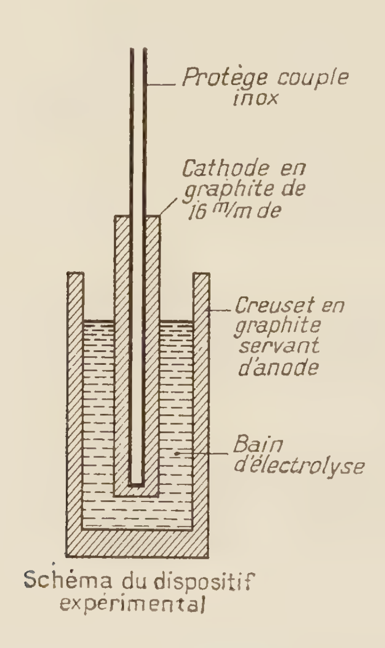


Schéma du dispositif expérimental

Chaque fois que l'on établit une nouvelle courbe tension-courant, le creuset-anode et la cathode doivent être renouvelés : en effet, si le creuset a déjà servi à d'autres expériences, les résultats ne sont plus reproductibles. Par exemple, en gardant le même creuset, mais en changeant chaque fois de cathode et de bain, étant entendu que les bains successifs ont la même composition (celle donnée plus haut pour la solution d'alumine, pour fixer les idées) on a trouvé successivement : 1re courbe : 1,08 V; 2e courbe (cathode et bain neufs, même creuset) : 1,12 V; 3e courbe : 1,35 V, et enfin 4e courbe : 1,41 V. Ceci montre que la paroi du creuset, bien que chaque fois grattée et nettoyée aussi soigneusement que possible, est altérée de plus en plus profondément.

L'électrolyse de la cryolithe pure avec anode de graphite donne lieu au phénomène dit « effet d'anode » ([1]) et ([3]), qui se manifeste par une brusque augmentation du voltage aux bornes de la cellule d'électrolyse, avec baisse corrélative de l'intensité du courant qui la traverse. On distingue alors entre le creuset-anode et le bain de minuscules étincelles ([1]) dues à la présence d'une couche isolante entre le creuset et le bain. Il se produit une forte adsorption des produits formés par l'électrolyse à l'anode, par le graphite qui constitue celle-ci. J'ai pu mettre en évidence cette couche adsorbée par examen des surfaces de graphite non altérée, et altérée par l'effet d'anode, aux rayons X. M. Ravaille s'est chargé d'établir les radiogrammes correspondants, au moyen du dispositif, qu'il a mis au point ([4]). La méthode employée utilise le dispositif de Brindley ([5]). La grande surface de l'échantillon soumise au faisceau incident, et l'incidence du faisceau sur cette surface (l'angle du faisceau avec la surface est de 10 ou 12°) ont permis de mettre en évidence pour la surface de graphite altérée par l'effet d'anode, deux raies supplémentaires correspondant à des distances réticulaires de 2,73 et 2,32 Å, raies qui n'apparaissent pas avec des surfaces de graphite non altérées. Ces raies n'ont pas pu être identifiées avec celles d'un corps connu et susceptible de se former à l'anode dans une telle électrolyse.

La couche adsorbée par le graphite lors de la production de l'effet d'anode peut être mise en évidence d'une autre façon. Ainsi un creuset où s'est produit l'effet d'anode, est refroidi, débarrassé de son bain, rechargé d'un bain neuf, par exemple une solution cryolithique d'Al_2O_3 : on observera encore l'effet d'anode, tout au moins au début de l'électrolyse, et cela, même si avant d'électrolyser, on a laissé ce nouveau bain en contact avec le creuset altéré pendant une demi-heure par exemple. Si on admet alors que l'acte primaire anodique dans une solution cryolithique d'Al_2O_3 concerne un anion fluoré, lequel après décharge réagirait sur le bain pour libérer de l'oxygène, la couche isolante dont il vient d'être question ne pourrait pas subsister en présence d'une solution cryolithique contenant des ions O^{--}. Il nous faut donc admettre que l'acte primaire anodique pour les solutions cryolithiques d'alumine, est la décharge des ions O^{--}.

([3]) E. Bonnier et J. L. Andrieux, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1230.

([4]) M. Ravaille, *Comptes rendus des Réunions d'études du groupe français des argiles*, 5, 1953, p. 36-41.

([5]) G. W. Brindley, *X-Ray Identification and crystal structures of clay minerals*, 61, nos 3, 6, London, 1951.

PHOTOCHIMIE. — *Émission de rayonnement ultraviolet dans les mélanges gazeux soumis à l'action des particules α.* Note (*) de Mme **Solange Lormeau-Loustau**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'intensité du rayonnement émis n'est pas toujours la somme des intensités correspondant à chaque gaz. Cette perte de photons semble impliquer une réaction entre les constituants du mélange.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que l'action des particules α sur les gaz s'accompagne d'une émission de rayonnement ultraviolet décelée au moyen de compteurs photoélectriques à CuI/alcool (sensibles dans le domaine 1900-2600 Å). L'expérience a montré que l'intensité de l'émission était proportionnelle à la racine carrée de la pression pour les gaz diatomiques et proportionnelle à la pression pour les gaz monoatomiques. Ces résultats peuvent s'interpréter par l'hypothèse de la formation d'atomes excités.

Il nous a paru intéressant d'étudier ces mêmes effets sur des mélanges gazeux. Les expériences ont été faites sur les mélanges $N_2 + O_2$, $N_2 + H_2$, $H_2 + O_2$. Dans chaque cas nous avons déterminé au moyen du dispositif déjà décrit, l'émission ultraviolette pour des proportions variables des deux constituants, les pressions partielles de chacun d'eux étant connues.

Les résultats expérimentaux des trois couples de gaz étudiés se différencient nettement les uns des autres.

Ainsi que le montrent les courbes obtenues avec les couples N_2+O_2 et N_2+H_2, courbes d'émission en fonction de la composition du mélange, il est évident que dans tout le domaine de pressions utilisé le nombre de photons émis est inférieur à celui qui correspondrait à une simple loi d'additivité. Ce résultat est particulièrement frappant dans le cas du mélange $N_2 + O_2$ (*fig.* 1).

Alors que les mélanges $H_2 + O_2$ obéissent à une loi d'additivité, les deux premiers cas au contraire mettent en évidence des interactions entre les deux constituants du mélange. Dans un travail récent (2) A. E. Grün et E. Schopper, travaillant avec des multiplicateurs électroniques dans un domaine spectral différent, font mention de résultats analogues et les attribuent à des désactivations optiques.

Ce processus peut évidemment intervenir, mais il est d'autre part certain, ainsi que R. Audubert l'a montré, que dans de nombreuses réactions chimiques l'émission d'ultraviolet est la preuve quantitative du rôle que jouent les photons de grande énergie dans le mécanisme interne de la réaction. On peut donc

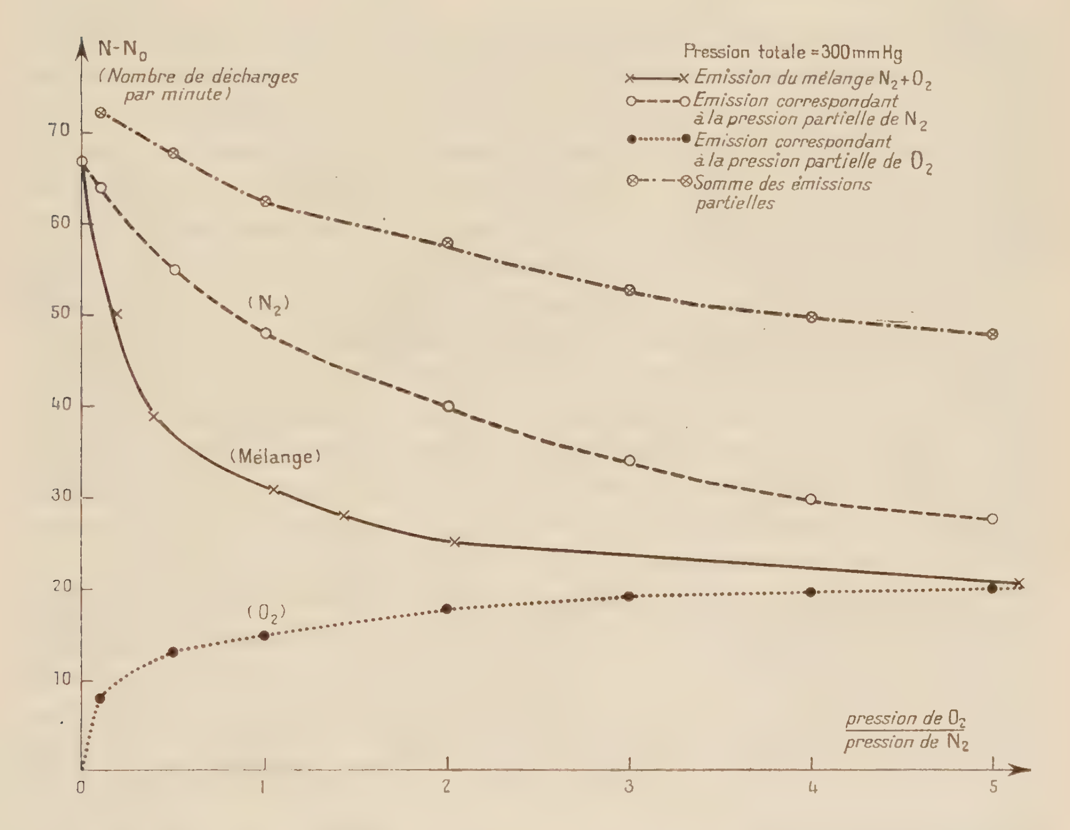
---

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) R. Audubert et S. Lormeau, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 318.

(2) *Z. Naturforsch.*, 9*a*, 1954, p. 134.

imaginer qu'il en serait de même dans le cas des effets observés avec les mélanges gazeux. Si, comme on l'a supposé, l'action des particules α sur les gaz provoque la formation d'atomes excités, il est normal de penser que ces atomes sont particulièrement aptes à réagir. D'ailleurs on sait depuis longtemps (3) que les mélanges $N_2 + H_2$ produisent de l'ammoniac sous l'influence des particules α, et que les mélanges $N_2 + O_2$ donnent lieu, avec un rendement plus élevé, à la formation de NO, N_2O et NO_2.



On peut, grâce à des considérations simples à partir des lois de variation de l'intensité du rayonnement des constituants en fonction des pressions partielles, prévoir l'apparition des produits précédents.

Les conclusions sont les suivantes :

Pour $P(O_2)/P'(N_2) < 3/4$ la formation de N_2O est prépondérante.

Dans le cas où $3/4 \leq P(O_2)/P'(N_2) < 2$ on peut obtenir soit NO, soit N_2O, soit le mélange.

Enfin dans le cas où $P(O_2)/P'(N_2) \geq 2$ les deux composés NO et NO_2 sont possibles.

---

(3) SAMUEL C. LIND, *The chemical effects of alpha particles and electrons*, 1928, p. 83 et 100.

Pour $P(O_2)/P'(N_2) \leq 1/5$ il y aurait une disparition presque totale de l'oxygène, et pour $P(O_2)/P'(N_2) \geq 5$ une disparition presque totale de l'azote.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une méthode de préparation des membranes osmotiques permettant leur utilisation avec des polymères polydispersés.* Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Rigobert Roth**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons montré récemment [1] l'importance de l'erreur entraînée dans les déterminations osmotiques par la diffusion du polymère à travers une membrane qui n'est pas rigoureusement semi-perméable, ce qui est pratiquement toujours le cas quand on effectue ces déterminations avec des échantillons de petite masse ou des polymères polydispersés, les membranes courantes étant alors plus ou moins perméables aux macromolécules de petite masse. Une publication très récente de W. N. Broatch et C. T. Greenwood [2] vient d'attirer à nouveau l'attention sur les discordances des mesures osmotiques faites sur un même échantillon.

Les membranes cellulosiques sont gonflées par l'eau et l'on observe qu'elles subissent dans la méthyl-éthyl cétone une contraction qui diminue leur diamètre dans un rapport de 5 à 3, la membrane étant également durcie. La perméabilité de la membrane varie beaucoup au cours de cette contraction qui resserre probablement ses pores, et elle devient nulle après une immersion brutale prolongée dans la méthyl-éthyl cétone.

Nous avons pensé qu'il devait être possible d'utiliser cette observation pour diminuer la perméabilité des membranes cellulosiques les plus serrées, du type « ultracellafilter feinst » de la Sartorius Werke, en les faisant se contracter progressivement ce qui doit diminuer la porosité de façon progressive, et nous avons cherché à obtenir ainsi des membranes permettant de mesurer sans précautions spéciales la pression osmotique d'un polymère polydispersé.

Afin d'obtenir une contraction contrôlée de la membrane on la place dans un mélange d'alcool méthylique et de méthyl-éthyl cétone, où la contraction est plus lente que dans la méthyl-éthyl cétone pure et fonction de la teneur du mélange en méthyl-éthyl cétone.

Nous avons obtenu de bons résultats avec le mode opératoire suivant : la membrane prélevée dans l'eau où elle est conservée est placée dans un mélange de volumes égaux d'alcool méthylique et de méthyl-éthyl cétone où on la laisse jusqu'à ce que son diamètre soit devenu les 4/5e du diamètre initial (de 5 à 15 mn selon la teneur en eau de la membrane traitée), puis la

---

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 1255.

(2) *J. Polym. Sc.*, 14, 1954, p. 593.

membrane égouttée est plongée une dizaine de minutes dans la méthyl-éthyl cétone pure, puis placée dans de l'alcool méthylique pur jusqu'à ce que la souplesse qu'elle y acquiert permette le montage sur l'osmomètre, soit un séjour de l'ordre de 1 mn. La membrane est alors mise en place dans l'osmomètre où elle doit être conditionnée au solvant utilisé pour la mesure. Nous avons observé que la membrane étant montée sur l'osmomètre et placée ainsi sous tension sa porosité ne varie plus guère dans les traitements ultérieurs.

Nos mesures ayant été effectuées avec des solutions dans la méthyl-éthyl cétone la membrane est adaptée à ce solvant en remplissant successivement l'osmomètre avec des mélanges d'alcool méthylique et méthyl-éthyl cétone à concentration croissante pour terminer par la méthyl-éthyl cétone pure.

Il faut enfin adapter la membrane aux solutions étudiées afin d'éviter les erreurs entraînées par l'absorption du polymère sur la membrane ([3]). Pour ce faire, dans le cas de l'utilisation d'un osmomètre type Fuoss et Mead, le solvant pur et la solution sont introduits chacun dans leur demi-cellule respective et laissés en contact prolongé avec la membrane (au moins 1 h); nous avons complété ce traitement par une vidange de l'appareil suivi d'un nouveau remplissage, les niveaux libres du solvant et de la solution étant ajustés au voisinage de la dénivellation d'équilibre déterminée approximativement par une mesure préliminaire (surpression du côté solvant), la membrane étant ainsi laissée pendant 12 h.

Après ce dernier traitement la membrane saturée du polymère à la concentration de la solution utilisée, et dans les conditions de la mesure, est alors prête pour une mesure à cette concentration. Si une même membrane doit être utilisée pour des mesures à des concentrations différentes il faudra travailler en allant des basses aux hautes concentrations, et en répétant le traitement précédent pour chaque nouvelle concentration on évitera ainsi les erreurs dues à la désorption du polymère qui pourrait se produire en passant des concentrations élevées aux plus basses. Cette dernière source d'erreur est généralement négligée à tort par les expérimentateurs.

Nous avons étudié avec la méthode décrite un échantillon de polystyrolène le « P III », purifié du monomère et des impuretés de polymérisation par précipitation d'une solution benzénique dans un excès d'alcool méthylique. Les mesures à une même concentration sont très reproductibles et ne diffèrent jamais de plus de 5 %. On obtient ainsi $M_n = 67\,800$.

([3]) A. M. Jung, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 571; S. Rothamnn, A. Schwebel et S. G. Weissberg, *J. Polym. Sc.*, **11**, 1953, p. 381.

Cet échantillon est très polydispersé ([4]) et les mesures sans précautions donnent M_n 120 à 130 000, alors que des mesures rapides faites en se plaçant très près de l'équilibre, et dans lesquelles la diffusion à travers la membrane est évitée nous avaient donné précédemment ([1]) $M_n = 68\,000$ pour le même échantillon.

La concordance entre les valeurs mesurées dans nos deux séries d'expérience semble indiquer que nous avons bien atteint la vraie valeur de M_n, ce qui permet d'apprécier l'erreur commise dans des mesures osmotiques lorsque la diffusion n'est pas évitée.

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Dosimétrie du rayonnement γ d'un réacteur nucléaire par irradiation de ferrine.* Note de M. **Jacques Pucheault**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Il a déjà été établi ([1]), ([2]) que les rayons γ réduisent les solutions de ferrine (orthophénanthroline ferrique) en ferroïne (orthophénanthroline ferreuse) proportionnellement à l'énergie absorbée et que la formation d'un peroxyde d'orthophénanthroline prolonge cette réduction après la fin de l'irradiation. Compte tenu de cet effet prolongé, le rendement radiochimique total de la réduction est $G_\gamma = 12{,}5$ en milieu neutre pour le rayonnement γ du radiocobalt. Des irradiations par les rayons α du radon nous ont, par ailleurs, permis de déterminer le rendement G_α qui est de l'ordre de 1.

On admet que les rayonnements à ionisation dense (protons et noyaux de reculs) d'un réacteur nucléaire produisent des réductions avec des rendements voisins des G_α. Étant donné l'effet prédominant des rayons γ il paraissait donc possible d'employer la radio-réduction de la ferrine pour la dosimétrie du rayonnement γ d'une pile atomique et nous avons pu mettre au point cette méthode à la pile de Châtillon.

Additivité. — Nous avons d'abord vérifié l'additivité des réductions produites par les effets simultanés du rayonnement γ et des particules à ionisation dense. Pour cela on a irradié à la pile des solutions de ferrine contenant BO_3H_3 de concentrations variables. La réaction $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ augmente alors la proportion des rayonnements à ionisation dense et l'on trouve ainsi que la réduction totale est $Q = Q_0 + G_\alpha I_\alpha t$ où Q_0 est la quantité réduite par le rayonnement propre de la pile et mesurée dans une solution sans bore et $I_\alpha = Kn(BO_3H_3)$ l'intensité du rayonnement $\alpha + Li$ exprimée en centaines d'électrons-volts par

---

([4]) J. Hengstenberg, Communication privée de la courbe de répartition du P III qui est largement étalée.

([1]) J. Pucheault et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 196.

([2]) M. Lefort et J. Pucheault, *Ibid.*, p. 580.

centimètre cube et par unité de temps. Il y a donc additivité comme dans le cas de la réduction du sulfate cérique ([3]). Le rendement G_α a été trouvé égal à 1,15.

Effet des rayonnements à ionisation dense. — Si l'on irradie simultanément dans la même cartouche d'irradiation une solution de ferrine et une solution de sulfate cérique par le rayonnement complexe de la pile (rayons γ, protons de recul, etc.) les réductions observées au total sont donc :

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t + G_p I_p t \quad \text{pour la ferrine}$$

et

$$q_0 = g_\gamma I_\gamma t + g_p I_p t \quad \text{pour le sulfate cérique.}$$

Ces deux équations permettent d'exprimer, pour la réduction de la ferrine, l'importance relative de l'effet des rayonnements à ionisation dense

$$\frac{G_p I_p}{G_p I_p + G_\gamma I_\gamma} = F = \frac{q_0 - \frac{g_\gamma}{G_\gamma} Q_0}{\left(\frac{g_p}{G_p}\right) - \frac{g_\gamma}{G_\gamma}\Big) Q_0},$$

soit en remplaçant les rendements par leurs valeurs

$$F = \frac{\frac{q_0}{Q_0} - 0{,}43}{2{,}75}.$$

En mesurant q_0 et Q_0 pour diverses positions dans les canaux périphériques de la pile, il a été ainsi trouvé que les rayonnements à ionisation dense n'intervenaient que pour 8 % au maximum de la réduction. A 8 % près on a donc

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t.$$

Résultats de l'emploi de la ferrine comme dosimètre. — En poursuivant cette étude nous avons constaté les faits suivants :

1° La dose de rayon γ mesurée par la réduction de la ferrine est sensiblement proportionnelle à la puissance de fonctionnement de la pile.

2° A l'interruption du fonctionnement de la pile, l'intensité du rayonnement γ diminue de plus de 90 % et décroît ensuite rapidement.

3° En fonction de la distance de la cuve centrale, l'intensité de ce rayonnement décroît plus rapidement que le flux neutronique.

4° Une partie importante du rayonnement γ mesuré provient de réactions n, γ qui ont lieu à l'intérieur de la cartouche d'irradiation. On a pu constater que ce rayonnement γ secondaire est 30 à 45 % du rayonnement γ total, en enfermant les cartouches dans une brique creuse en bismuth qui absorbait les rayons γ de la pile en cette position.

([3]) M. HAÏSSINSKY et J. PUCHEAULT, *Ibid.*, 49, 1952, p. 295.

5° Compte tenu de cette correction, l'énergie des rayonnements γ de la pile de Châtillon varie de $2,2.10^{16}$ eV/cm³/h/kW à 10 cm de la cuve centrale à $0,8.10^{16}$ eV/cm³/h/kW à 50 cm.

Ces résultats sont approximativement en accord qualitatif et quantitatif avec ceux obtenus par mesure d'ionisation ([4]). On peut donc employer la réduction de la ferrine pour connaître à 10 % près l'énergie du rayonnement γ produit par la pile et absorbé dans l'eau ou dans une solution aqueuse.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative de la cinétique de refroidissement d'échantillons de nickel au cours de leur hypertrempe dans différents liquides.* Note de MM. **Roland Bigot** et **René Faivre**, présentée par M. Albert Portevin.

Depuis le travail fondamental de Portevin et de ses collaborateurs ([1]), ([2]) et les recherches effectuées à l'étranger par de nombreux auteurs ([3]) à ([8]), les phénomènes qui accompagnent la trempe courante des métaux sont parfaitement connus et interprétés. Il n'en est pas de même pour l'hypertrempe dont les possibilités d'étude expérimentale sont limitées par l'inertie des appareils d'enregistrement. Aussi avons-nous utilisé dans ce travail un oscillographe cathodique à tube électrostatique dont l'inertie est pratiquement nulle et dont les indications sont insensibles aux variations de résistance électrique des fils du couple thermoélectrique qui le commande : on peut utiliser sans aucun inconvénient des couples à fils très fins.

Grâce à l'emploi d'un amplificateur de tension continue à trois étages et d'un dispositif de balayage lent, nous avons enregistré des courbes de refroidissement dont le tracé précis et fidèle permet de construire les courbes de répartition des vitesses de refroidissement dans l'échelle des températures. Nous utilisons un dispositif de trempe ([1]) qui laisse l'échantillon immobile et substitue rapidement le bac de trempe au four. Les figures 1 à 4 représentent les courbes obtenues lors de la trempe d'un

---

([4]) R. Beaugé (C. E. A.), Communication personnelle.

([1]) Garvin et Portevin, *Comptes rendus*, **164**, 1917, p. 783 et *J. Iron and Steel Inst.*, 99, 1919, p. 469.

([2]) Portevin, *Introduction à l'étude des traitements thermiques des produits métallurgiques*. Éditions de la Revue *Aciers spéciaux*, *Métaux et Alliages*, Paris, 1934.

([3]) Zavarine, *Metal Progress*, 27, 1935, p. 43.

([4]) Mawhinney, *Industrial Heating*, 7, 1940, p. 904.

([5]) Jones et Pumphrey, *J. Iron and Steel Inst.*, **156**, 1947, p. 37.

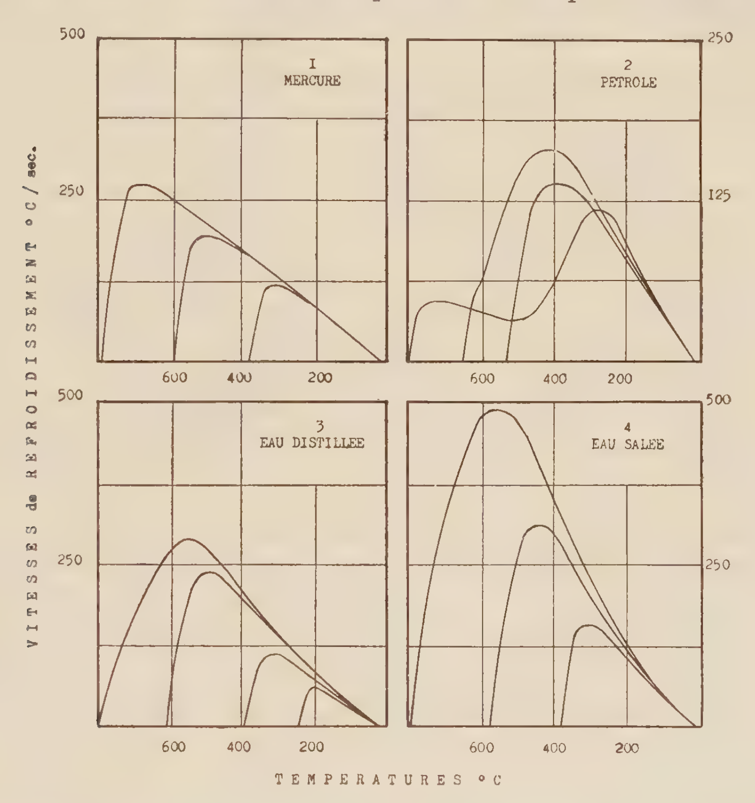
([6]) Gude, *Arkiv Metallkunde*, 3, 1949, p. 311.

([7]) Carney et Janulionis, *Trans. Amer. Soc. for Metals*, **43**, 1951, p. 480.

([8]) Masayoshi Tagaya et Imao Tamura, *J. Jap. Inst. Metals*, **15**, 1951 et **16**, 1952.

cylindre de nickel de 50.10 mm².mm dans divers liquides et à partir de différentes températures.

Le mercure (*fig.* 1) et le pétrole (*fig.* 2) représentent deux types opposés de liquides de trempe : le mercure, comme d'ailleurs l'étain ou le plomb fondus, donne des courbes à un seul maximum dont la position s'élève régulièrement dans l'échelle des températures lorsque l'on élève la tempé-



rature initiale de trempe; ces courbes tendent rapidement vers une limite commune, ce qui indique que la vitesse de refroidissement à basse température est pratiquement indépendante de la température initiale; le pétrole, comme l'hexane, l'alcool méthylique, l'alcool butylique et le glycol est caractérisé par une courbe à deux maximums qui met en évidence un nouveau mécanisme de caléfaction dû à la décomposition de la vapeur aux températures élevées; le maximum de basse température s'élève d'abord, puis rétrograde lorsque l'on élève la température initiale de trempe. Cette rétrogradation semble s'amorcer sur les courbes de trempe dans l'eau et dans l'eau salée (*fig.* 3 et 4), ce qui indique un début de décomposition de la vapeur d'eau.

Quel que soit le liquide de trempe, les courbes de vitesses sont très dissymétriques par rapport à la verticale du maximum : leur pente est beaucoup plus grande, en valeur absolue, du côté des hautes températures.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation de la fragilité à 475° C des alliages fer-chrome.* Note (*) de M. **Émile Josso**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On propose une nouvelle interprétation de la fragilité à 475° C, basée sur l'existence d'une transformation ordre ⇌ désordre, favorisant éventuellement la précipitation et la mise en solution d'une seconde phase riche en chrome.

Deux sources de fragilité sont à redouter dans les alliages fer-chrome purs ou complexes à teneur en Cr supérieure à 15 %. La première est l'apparition du composé intermétallique FeCr (phase σ) consécutive à un maintien prolongé entre 600 et 800° C. La seconde résulte d'un séjour de longue durée entre 400 et 525° C, dont l'effet est maximum vers 475° C. Cette « fragilité à 475° C » disparaît par chauffage bref au-dessus de 600° C. Ses causes sont controversées : certains auteurs y voient une seconde manifestation de la phase σ; d'autres la relient à une précipitation de phosphures ([1]), de carbures ([2]), de nitrures ([2]) ou d'oxydes ([3]). Récemment, enfin, elle a été attribuée à la présence d'une seconde phase non magnétique à environ 80 % Cr ayant la structure cubique centrée avec un paramètre un peu supérieur à celui de la matrice ([4]).

J'ai entrepris de suivre dans les alliages ferritiques Fe-Cr et Fe-Cr-Al les manifestations de la fragilité à 475°C et du durcissement qui l'accompagne, par leurs répercussions sur les propriétés dilatométriques, magnétiques et électriques. Ce procédé est justifié par la figure 1, qui illustre, pour un alliage à 41,3 % Cr et 2,6 % Al, l'étroit parallélisme entre le degré de fragilité, traduit par les variations de dureté, et l'évolution du point de Curie ou de la résistivité. De cette étude découlent les conclusions suivantes, valables pour les teneurs en Cr de 19 à 62 % :

a. Le maintien à 475°C provoque une expansion ; la fragilité s'accompagne d'une diminution de la résistivité et d'un accroissement de l'induction à saturation à l'ambiante.

b. Elle produit simultanément un relèvement du point de Curie et un durcissement magnétique. La figure 2 traduit l'influence d'un maintien de 100 h à 475°C sur la transformatiou magnétique.

Les observations sous *a* sont en désaccord avec l'hypothèse d'une relation entre la fragilité à 475° C et la phase σ dont la formation se manifeste précisément par des phénomènes de sens opposé. De son côté l'hypothèse de la

---

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) G. Riedrich et F. Loib, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 15, 1941, p. 175-182.

([2]) W. Dannohl, W. Hessenbruch et E. Hengler, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 15, 1942, p. 319.

([3]) C. A. Zappfe, *Stahl und Eisen*, 71, 1951, p. 109-119.

([4]) R. M. Fisher, E. J. Dullis et K. G. Carroll, *Trans. A.I.M.E.*, 197, 1953, p. 690-695.

précipitation d'impuretés ne rend pas compte des déplacements de point de Curie, car pour soustraire à la matrice les quantités de Cr correspondantes, il faudrait des teneurs en impuretés hors de proportions avec celles que l'on dose.

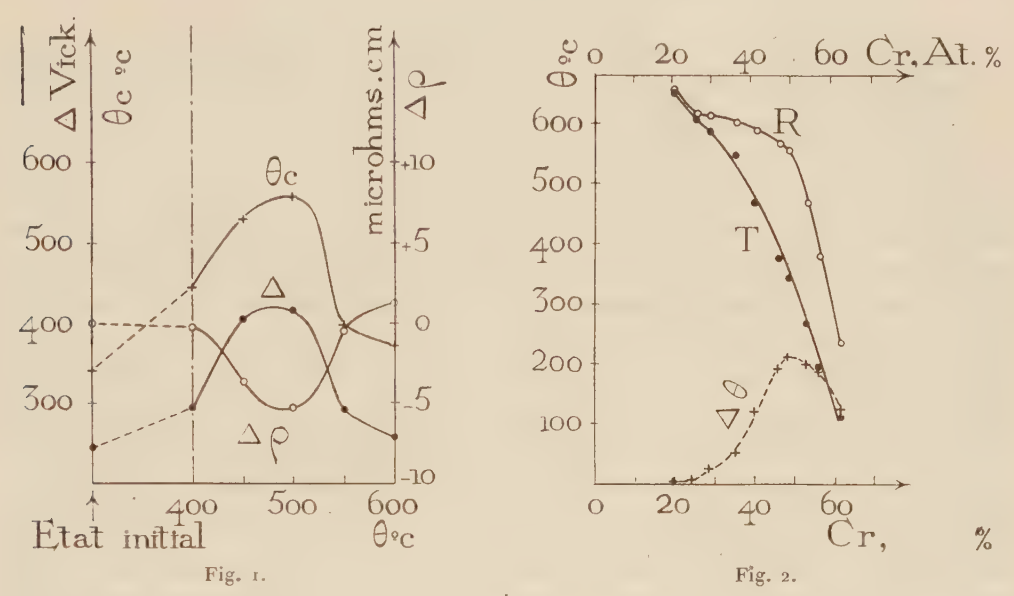


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Alliage Fe-Cr-Al à 41,3 % Cr et 2,6 % Al. État initial : trempe dans l'huile à 800° C. Variation de la dureté Δ, de la résistivité Δρ et du point de Curie θ_c en fonction de la température de recuit (durée 100 h).

Fig. 2. — Points de Curie des alliages Fe-Cr; courbe T : après trempe dans l'huile à 900° C; courbe R : après trempe et maintien de 100 h à 475° C; courbe Δθ : relèvement du point de Curie par maintien de 100 h à 475° C.

Deux interprétations différentes restent compatibles avec les modifications de propriétés physiques observées : d'une part, l'hypothèse de la séparation d'une phase très riche en chrome, d'autre part, celle de l'établissement d'un état ordonné que j'ai suggérée antérieurement ([5]). Cette dernière, étayé par le fait que l'action du recuit à 475° C sur le point de Curie est maximum pour la composition équiatomique, se trouve confirmée par les récents travaux de P. Bastien et G. Pomey ([6]).

Toutefois, les enregistrements au thermomagnétomètre Chevenard indiquent qu'un chauffage d'une dizaine de minutes entre 600 et 650° restitue un état homogène à bas point de Curie. A cette température, une homogénéisation aussi soudaine s'explique mieux par la destruction de l'ordre, phénomène rapide, que par la dissolution d'une seconde phase dont la proportion dépasserait 30 % dans l'alliage à 50 % Cr. La transformation ordre ⇌ désordre

---

([5]) Discussion du Mémoire de J. Hochmann, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 734-758.

([6]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1636.

serait donc responsable de l'apparition et de la disparition de la fragilité, soit directement comme dans le cas des alliages Au-Cu et Fe-Co, soit indirectement par une action stimulante sur la précipitation et la dissolution de la phase riche en chrome ou des impuretés.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Transport de charges entre métal et substrat dans l'hydrolyse d'un dipeptide.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La glycylglycine dipeptidase a comme ion actif Co^{++} qui ne donne que des complexes ioniques avec des substrats qui ne sont pas fortement donneurs. Cet ion étant très réducteur, on conçoit qu'avec un dipôle tel que la glycine faiblement donneur et par la présence du groupement $^{+}NH_3$ le substrat soit *accepteur* et non donneur comme le sont les substrats dans les oxydases. Contrairement à Melvin Calvin [1] qui pense que la chélation suffit à expliquer la catalyse enzymatique, nous essayons de démontrer ici que la réaction catalytique a pour générateur le potentiel d'oxydo-réduction du couple : $Co^{++} = Co^{+++} + e^-$.

Stabilité du complexe enzyme-substrat. Pour la réaction : $Me^{n+} + S = Me^{n+}S$ (Me = métal et S = substrat) on a la constante d'équilibre : $K = (Me^{n+}S)/(Me^{n+})(S)$, une relation [2] donne K en fonction du potentiel d'ionisation I en eV de l'ion central : $\mathrm{Log}_K = p(1 - q)$ où q dépend du ou des groupes fonctionnels du substrat et p du nombre des groupes fonctionnels et de la polarisabilité de la molécule de substrat. Dans un complexe où la molécule de substrat est chélatée l'ion métal est lié à un groupe fonctionnel et un neutre ou à deux groupes fonctionnels de la molécule, c'est-à-dire pour un amino-acide $Me\langle {}^{+NH_3}_{COO^-}$. Dans un complexe ionique : COO^-Me. Pour la glycine : $p = 1,28$ et $q = 1,987$ le potentiel d'ionisation de Co^{++} est $17,4$ d'où pour un complexe chélaté $\log K = -3,16$. Dans le cas d'interactions coulombiennes on donne $p = 0,39$ et $q = 9,34$ d'ou $\mathrm{Log} K = 3,14$, montrant que la formation d'un complexe ionique cobalteux est beaucoup plus probable que celle du complexe chélaté. Par contre pour Co^{+++} dont $I = 34$ on trouve pour le premier type de liaison $\mathrm{Log} K = 12$ et pour le second $\log K = 7,5$. Ici c'est le complexe chélaté covalent qui a le plus de chances de se former. Par conséquent on a les liaisons $COO^- Co^{++}$ ou $Co^{+++}\langle {}^{HN_2}_{COO^-}$

Approche du mécanisme de la catalyse enzymatique. — Dans le cas d'une liaison peptidique, en prenant comme exemple la glycylglycine dipeptidase.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) *A symposium on the mecanism of enzym action*, 1954 (Johns Hopkins press).

(2) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 72.

Hydrolyse : la stabilité de la liaison peptidique est due à la résonance entre deux configurations

$$\begin{array}{l} HN^{+} \\ \quad \diagdown C-O^{-} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} HN^{\cdot\cdot} \\ \quad \diagdown C=O \end{array}$$

Dans la première configuration $C-O^{-}$ peut former une liaison ionique avec Co^{++}, mais celui-ci ayant une grande tendance à former des liaisons avec N et ^{+}NH étant accepteur, il y aura transport d'un électron de l'ion central sur le substrat en même temps que se forme un complexe covalent cobaltique. Dans la seconde structure, la paire d'électrons sur N peut permettre une liaison avec Co^{++}, cependant O étant accepteur v (Mulliken) recevra un électron de l'ion central très réducteur, rendant son activité au groupe carbonyl qui devient $C=O^{-}$ avec C plus positif. L'ion central est alors à l'état Co^{+++} très oxydant qui peut décomposer H_2O en H_2 et O. Sur une même liaison hybride se trouvent deux groupes à courte distance et que l'on peut représenter suivant le schéma de Stearn $\begin{array}{cc} H_2 & O \\ N & C \end{array}$. L'énergie potentielle de ce système d'atomes est la somme des interactions coulombiennes et des énergies d'échange entre ces atomes. A partir des données spectroscopiques, il a été possible de calculer l'énergie correspondant à l'énergie d'activation permettant de passer de

$$\begin{array}{c} H-O \\ \\ N-C \end{array} \quad \text{à} \quad \begin{array}{c} H-O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \text{———} C \end{array} \quad \text{puis} \quad \begin{array}{cc} H & O \\ \vdots & \vdots \\ N & C \end{array}$$

elle est de 32 Kcal.

Cette énergie peut être fournie par un donateur dont le potentiel d'oxydo-réduction doit alors compenser ces 32 kcal. Si ce potentiel d'oxydo-réduction est exprimé en volts nous aurons : $E_0 \times 23 = -32$ d'où $E_0 \geq (1,39)$ or $Co^{++} = Co^{+++} + e^{-}$ donne $E_0 = -1,84$. Du point de vue énergétique le cobalt peut être remplacé dans les dipeptidases, avec une action moindre cependant, par le manganèse : $Mn^{++} = Mn^{+++} + e^{-}$ correspondant à $E_0 = -1,55$. Par contre le cuivre, qui forme cependant des complexes chélates avec les aminoacides ne donne pas de réaction catalytique d'hydrolyse car Cu^{++} n'est pas donneur. D'autre part le fer ferreux lui est réducteur mais ne donne pas de réaction d'hydrolyse avec les aminoacides quand il est seul car $Fe^{++} = Fe^{+++} + e^{-}$ correspond à $E_0 = -0,771$.

Nombre de molécules de substrat dans le complexe. — Nous avons supposé théoriquement qu'il pouvait y avoir trois molécules de GG ou six molécules de GL autour de l'ion libre *in vitro*. Cependant selon la théorie acide-base de Brönsted si toutes les liaisons étaient ainsi occupées la réaction serait très ralentie. La réaction *in vitro* est d'ailleurs moins rapide qu'*in vivo*, de plus en présence de H_2O_{18} *in vitro* on retrouve [1] l'oxygène marqué dans l'amino-

acide, mais non *in vivo*. Ce qui laisse à penser que dans l'enzyme les liaisons libres sont initialement occupées par H_2O ou des groupements hydroxyls. On peut donc imaginer, qu'*in vivo*, l'ion central est lié au moins par deux liaisons à la protéine de l'enzyme, les quatre autres liaisons hybrides formant des liaisons électrostatiques avec H_2O ou OH qui peuvent être remplacées par une molécule de GG ou de GL suivant le schéma ci-dessous.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude d'une méthode d'extraction des composés polyphénoliques de certaines ampélidées.* Note (*) de MM. **Jean Amiel**, **Pierre Dupuy** et **Maurice Nortz**, présentée par M. Paul Pascal.

La complexité du vin rend pénible la mise en œuvre des méthodes chromatographiques pour l'étude des colorants polyphénoliques. Une simple adaptation de la vieille méthode de défécation de ses matières colorantes rend possible la séparation avantageuse des composés à étudier. Les solutions obtenues sont d'une grande stabilité et la matière colorante n'y évolue pas comme dans le vin lui-même.

Les composés polyphénoliques du vin et notamment les pigments flavoniques et anthocyaniques existent en quantité trop réduite vis-à-vis des autres composants minéraux et organiques pour que l'on puisse songer à en faire une étude chromatographique sans avoir effectué une séparation préalable de ces produits.

La propriété que possèdent les flavones de donner des laques colorées avec des sels minéraux est connue et utilisée depuis longtemps. C'est parce que les anthocyanes possèdent aussi cette propriété que l'on effectue la défécation de la matière colorante des vins à l'aide de sous-acétate de plomb ou d'acétate mercurique afin de pouvoir procéder ensuite à un dosage des matières réductrices sur le liquide décoloré [1]. Nous avons essayé de préparer cette laque de manière à pouvoir l'isoler puis la détruire commodément et obtenir ensuite une solution de colorants exempte de composés gênants. Nous procédons de la manière suivante :

500 ml de vin sont concentrés sous vide à une température inférieure à 40° C en atmosphère légèrement réductrice jusqu'à un volume de 150 ml,

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) J. H. Fabre, *Analyse des vins*, 2e édition, 1936, p. 132, La Typo-Litho, éditeur.

qui est étendu à 700 ml par addition d'alcool à 95°. On précipite ainsi une partie des sels du vin et des composés pectiques. Lorsque le mélange a été décanté et filtré, on l'amène à pH 9 par addition d'ammoniaque, ce qui est nécessaire pour obtenir la formation des laques. On ajoute alors une solution obtenue en dissolvant à chaud 45 g d'acétate neutre de plomb dans 100 ml d'alcool à 95° en maintenant une vigoureuse agitation. La formation de la laque se fait avec libération d'acide acétique aussi faut-il, au cours de l'addition de la solution d'acétate de plomb surveiller constamment le pH et rajouter ce qu'il faut d'ammoniaque pour maintenir celui-ci au voisinage de 9. On laisse décanter ensuite, la solution surnageante doit être incolore ou plus ou moins verdâtre si l'on s'est adressé au départ à un liquide contenant des restes de chlorophylle. Le précipité est séparé alors par centrifugation, le culot est dispersé dans de l'alcool puis centrifugé à nouveau pour enlever les dernières traces de la solution primitive. Le précipité est récupéré soigneusement et délayé avec de l'alcool de façon à obtenir une pâte semi-liquide. La laque à l'acétate de plomb sera ensuite détruite par addition goutte à goutte d'alcool chlorhydrique très concentré. On peut considérer que la laque est détruite lorsque le mélange donne à la touche une réaction très légèrement acide. Si la solution contenait des anthocyanes, le virage de ces derniers du bleu violacé ou du bleu verdâtre au rouge Bordeaux indique la fin de la destruction des laques. Si la solution ne contient que des flavones, la formation du précipité lourd et facile à décanter de chlorure de plomb donne déjà une indication utile, mais il est alors indispensable de suivre l'opération avec un papier indicateur pour pouvoir s'arrêter à un pH voisin de 6. De toute façon, il n'est pas avantageux d'employer un excès d'acide chlorhydrique qui peut conduire à l'hydrolyse des glucosides si l'on envisage la concentration des solutions obtenues ou même des cristallisations. A la fin de l'opération, il reste après filtration une solution alcoolique des colorants polyphénoliques, très légèrement acidulée, qui reste stable pendant longtemps en ce qui concerne les colorants rouges et donne toujours des chromatogrammes reproductibles. Quant à la solution des pigments flavoniques, son évolution est d'autant plus rapide qu'elle est plus acide; d'abord jaune, elle devient cognac, sans cependant que les taches caractéristiques des chromatogrammes qu'elle fournit présentent d'autre modification que le renforcement d'une tâche brune de nature indéterminée. Étant donné la nature du milieu, il est peu probable que l'on ait affaire à une oxydation; c'est plutôt une polymérisation du genre de celles qui conduisent aux phlobaphènes.

Quand nous avons opéré à partir des fruits ou des feuilles de la Vigne, nous avons incorporé 50 g de sable à 150 g de produit étudié à l'aide d'un mortier. La pâte obtenue est soigneusement dispersée dans 500 ml d'alcool

à l'aide d'un broyeur à couteaux. Après avoir laissé macérer 24 h, on filtre et l'on opère comme ci-dessus pour la solution alcoolique. Cette méthode nous a donné des résultats tout à fait comparables à ceux qu'avait obtenus pour les anthocyanes P. Ribereau-Gayon [2] qui opérait directement sur le vin. Ce qui montre que cette méthode laisse ces composés inaltérés. En outre, elle élimine en ultraviolet des fluorescences qui étaient imputables soit à la présence de sels minéraux, soit à l'action des composés aminés sur le papier, et elle permet enfin d'aborder le problème des flavones qui fera l'objet d'une prochaine Communication.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la non existence du sous-oxyde de plomb* Pb_2O. Note de M. **Robert David**, présentée par M. Paul Lebeau.

Bien que le sous-oxyde de plomb ait fait l'objet de nombreux travaux, son existence est encore très contestée. Le composé auquel on attribue la formule Pb_2O résulte en général de la décomposition thermique sous vide de l'oxalate de plomb : c'est le mode de préparation que nous avons utilisé.

Après avoir vérifié par analyse cristalline (diagramme X de poudre) que le produit obtenu est bien un mélange de plomb et d'oxyde de plomb quadratique, ainsi qu'il a déjà été observé [1], [2], nous avons étudié la décomposition de l'oxalate de plomb en effectuant l'analyse pondérale du mélange et l'analyse des gaz dégagés.

Supposant que le sous-oxyde présumé était un composé très instable, nous nous sommes efforcés de réaliser des diagrammes X sur des échantillons préparés et maintenus sous vide au cours de la pose.

Ainsi, dans une série d'expériences, l'oxalate de plomb est chauffé dans un petit tube scellé sous vide en fin de décomposition; la préparation ainsi obtenue est soumise ensuite au rayonnement X. Dans une autre série d'expériences, l'oxalate de plomb est décomposé sous vide directement dans une chambre chauffante Unicam.

Tous nos diagrammes X correspondent exactement à la superposition des diagrammes du plomb et de l'oxyde de plomb quadratique.

Nous avons alors entrepris l'étude pondérale du produit. Celui-ci se présente sous forme d'une masse noire veloutée; examiné au microscope, il a un aspect spongieux et hétérogène. Selon la réaction de décomposition de l'oxalate de plomb généralement admise :

$$2C_2O_4Pb \rightarrow 3CO_2 + CO + Pb + PbO$$

([2]) *C. R. Acad. Agric.*, 39, n° 17, 1953, p. 800.

([1]) Van Arkel, *Rec. Trav. Chim.*, 44, 1925, p. 652.

([2]) Le Blanc et Eberius, *Z. Phys. Chem.*, A 160, 1932, p. 129.

pour 1 g d'oxalate, on devrait avoir 0,729 g de mélange équimoléculaire Pb + PbO. L'expérience nous a toujours donné des poids différents; de plus ces poids décroissent linéairement en fonction de la température de décomposition et deviennent même inférieurs à 0,729 (pour 1 g d'oxalate) lorsque la température est supérieure à 455°. Le dosage du plomb et de l'oxygène total — par réduction à l'hydrogène et pesée de l'eau formée — montre que ces différences doivent être attribuées à une variation de la teneur en oxygène du mélange.

Par ailleurs d'après la réaction précédente, l'analyse du mélange gazeux dégagé devrait donner la composition : CO_2, 75 %; CO, 25 %. Plusieurs auteurs, et en particulier Bircumshaw et Harris [3], ont obtenu des pourcentages en CO_2 plus faibles, jusqu'à 68 % pour une décomposition faite à 310°. Nous avons retrouvé des valeurs analogues et constaté de plus que la teneur en CO_2 du mélange gazeux varie en fonction de la température suivant la même loi linéaire que le poids de produit solide.

Pour rendre compte de ces résultats nous envisageons la réaction de décomposition suivante :

$$2C_2O_4Pb \rightarrow (3-x)CO_2 + (1+x)CO + \text{mélange solide},$$

x étant un facteur variant linéairement avec la température et qui prend les valeurs $x = 0{,}25$ à 300° et $x = 0$ à 455°. Quant au mélange solide, il peut être représenté par l'une ou l'autre des formules :

$$(a)\qquad Pb + PbO_{1+x},$$

$$(b)\qquad (1-x)Pb + (1+x)PbO.$$

Le choix entre ces deux représentations a été possible car nous sommes parvenus à séparer quantitativement les deux constituants du mélange; en effet une attaque par une solution acétique à 5 % pendant 10 mn dissout l'oxyde et laisse le plomb pratiquement inattaqué; d'après la pesée du plomb ainsi isolé, il résulte que la formule (b) représente bien la composition du mélange. L'analyse par les rayons X nous l'a d'ailleurs confirmé. En effet Katz [4] a montré que seule la forme pseudo-quadratique de PbO est susceptible de dissoudre de l'oxygène en phase unique jusqu'à la limite $PbO_{1,020}$, ce qui accentue l'écart à la symétrie quadratique. Or le diagramme X du produit de décomposition de l'oxalate de plomb, même après un recuit de plusieurs jours sous vide à la température de décomposition, correspond toujours à la superposition du diagramme de PbO *parfaitement* quadratique et du plomb.

Nous proposons donc de représenter la décomposition de l'oxalate de

---

(3) *J. Chem. Soc.*, 142, 1939, p. 1638.

(4) *Thèse*, Paris, 1949.

plomb par le schéma :

$$2C_2O_4Pb \rightarrow (3-x)CO_2 + (1+x)CO + (1-x)Pb + (1-x)PbO$$

qui rend compte à la fois des analyses pondérales, des analyses de gaz et du dépouillement des diagrammes de rayons X.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés des sulfures d'uranium* S_5U_3 *et* S_3U_2. Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons décrit récemment [1] la préparation d'un nouveau sulfure S_5U_3 et celle de S_3U_2. Dans la présente Note, nous ferons connaître quelques propriétés de ces composés.

La structure cristalline de S_5U_3 a pu être déterminée sur un monocristal obtenu à 1530° dans un milieu contenant un léger excès de soufre. On observe un réseau orthorhombique avec les paramètres $a = 7{,}41 \pm 0{,}02$ Å, $b = 8{,}06 \pm 0{,}02$, $c = 11{,}70 \pm 0{,}03$. Pour une maille contenant 4 molécules, la densité théorique est 8,31 et coïncide avec la valeur expérimentale qui est de $8{,}30 \pm 0{,}5$. Le type de structure de S_5U_3 n'a pas encore été signalé; il correspond au schéma publié par Stotzer et Zumbusch [2] comme spectre X de poudre d'un corps auquel ces derniers attribuaient la formule $US_{1,493}$, soit S_3U_2, et pour lequel ils n'ont pas poursuivi l'étude cristallographique.

Dans le cas du sulfure S_3U_2, un monocristal a été isolé dans un produit fondu à 1790° dans une nacelle en graphite avec un mélange un peu plus riche en soufre que la composition théorique et ensemencé avec des germes de S_3U_2. Il nous a permis d'observer la maille orthorhombique du type sulfure d'antimoine que Zachariansen [3] a décrit pour le composé S_3U_2 préparé par Eastman [4]. Toutefois, les paramètres sont un peu plus courts. L'on trouve $a = 10{,}34 \pm 0{,}02$ Å, $b = 10{,}58 \pm 0{,}02$, $c = 3{,}855 \pm 0{,}004$, soit une densité théorique de 9,01 au lieu de 8,81 admise par les précédents auteurs pour une maille contenant 4 molécules. La densité expérimentale est $8{,}94 \pm 0{,}07$ et se rapproche davantage de la nouvelle valeur calculée.

En 1940, Stotzer et ses collaborateurs [5] avaient signalé un sulfure $US_{1,057}$, soit US, avec une densité de 9,41 et un spectre X comparable à celui du sulfure S_3U_2.

Les susceptibilités magnétiques moléculaires ont été déterminées par M. Hoarau (Laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Paris)

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 535.

(2) *Z. anorg. chem.*, 247, 1941, p. 415.

(3) *Acta crystall.*, 2, 1949, p. 291.

(4) Eastman et coll., *J. Amer. chem. soc.*, 72, 1950, p. 4019.

(5) Stotzer, Schneider et Biltz, *Z. anorg. Chem.*, 243, 1940, p. 307.

qui a obtenu les résultats suivants; pour S_5U_3 : $\chi = 11.220 \times 10^{-6}$ C. G. S; avec S_3U_2 : $\chi = 5206 \times 10^{-6}$ C. G. S. En rapportant ces nombres à un seul atome de métal, l'on obtient pour S_5U_3 : 3740×10^{-6} et avec S_3U_2 : 2603×10^{-6} Eastman a obtenu 2640×10^{-6} avec ce dernier corps.

Sous l'action de la chaleur, ces sulfures se dissocient lentement dans le vide au-dessus de 1530° en fournissant des mélanges contenant le sous-sulfure SU et même du carbure si la température dépasse 1750°. La fusion du produit s'observe avant 1800°.

En présence d'aluminium et au-dessus de 1325°, la désulfuration dépasse le terme S_3U_2. La quantité de sous-sulfure SU formé dépend de la température, de la durée de chauffe et aussi de l'action du graphite du récipient qui fournit du carbure d'aluminium très réducteur. Ainsi, à 1530°, avec un excès d'aluminium (o partie 3), dans une nacelle presque close, et en exagérant l'action du carbone par la présence de longues bandes de graphite dans la masse, l'on aboutit à une désulfuration partielle du sous-sulfure SU qui se trouve alors mélangé à une petite quantité de carbure. Dans l'un de nos essais, il ne restait plus que 8,8 % de soufre.

Les propriétés chimiques de S_5U_3 et S_3U_2 diffèrent peu de celles de S_2U. Les acides minéraux et les oxydants doux comme l'eau iodée puis l'eau oxygénée et le permanganate de potassium les attaquent, alors que les alcalis forts et le bichromate de potassium en solutions aqueuses sont sans action. Une différence importante apparaît dans l'action de l'acide acétique au demi qui ne les dissout pas, même à l'ébullition.

Maintenus à l'air pendant quelques mois, ils semblent inaltérés, mais ils se transforment lentement à 300° en oxyde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse totale des acides dihydrohydnocarpique, dihydrochaulmoogrique, et d'acides alicycliques analogues.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Michel Sy** et **N. Dat Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de réduction désulfurante des dérivés du thiophène au moyen du nickel de Raney est appliquée à la synthèse totale de deux acides cyclopentaniques : les acides dihydrohydnocarpique et dihydrochaulmoogrique, et d'un acide cyclohexanique : l'acide ω-cyclohexyl-*n*-undécylique, tous trois doués d'activité antilépreuse.

On sait que les acides dihydrohydnocarpique (VI) et dihydrochaulmoogrique (VII) sont les deux principaux constituants antilépreux des huiles de chaulmoogra hydrogénées. La synthèse totale du premier de ces acides a été réalisée par Bokil et Nargund [1], et celle du second acide, par Noller et

[1] *Chem. Zentralbl.*, 1, 1938, p. 4612.

Adams ([2]), puis par Buu-Hoï et Cagniant ([3]). Dans le cadre de recherches systématiques sur la préparation des acides supérieurs par réduction désulfurante de dérivés thiophéniques adéquats ([4]), nous avons utilisé avec succès cette réaction pour réaliser une nouvelle synthèse totale des acides dihydrohydnocarpique et dihydrochaulmoogrique. Un troisième acide antilépreux, décrit par Hiers et Adams ([5]), l'acide ω-cyclohexyl-*n*-undécylique (XIII), a également été synthétisé selon la présente méthode générale.

1. *Synthèse de l'acide dihydrohydnocarpique.* — Elle utilise, comme matière première, l'*acide β-cyclopentylpropionique* (I) ($É_{26}$ 158°; $n_D^{19°}$ 1,4669), produit de saponification alcaline du *β-cyclopentylpropionitrile* ($É_{40}$ 128°; $n_D^{21°}$ 1,4601), lui-même obtenu par cyanuration du *bromure de β-cyclopentylphényléthyle primaire* ($É_{19}$ 75-77°; $n_D^{20°}$ 1,4863). Le *chlorure de β-cyclopentylpropionyle* (huile jaune ambré, É 199-200°; $n_D^{21°}$ 1,4738), condensé avec le thiophène (en présence de Cl_4Sn et en solution sulfocarbonique), donne le *β-cyclopentylpropionyl-2 thiophène* (II), huile jaune pâle, $É_{16}$ 191-192°, $n_D^{21°}$ 1,5535 ($C_{12}H_{16}OS$, calculé %, C 69,2 et H 7,7; trouvé %, C 69,0 et H 7,8) dont la *semicarbazone* cristallise de l'éthanol en paillettes brillantes, incolores, F 148° ($C_{13}H_{19}ON_3S$, calculé %, N 15,8; trouvé %, N 15,5). La réduction de cette cétone par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit au *γ-cyclopentylpropyl-2 thiophène* (III), liquide incolore, fluide, $É_{16}$ 158°, $n_D^{20°}$ 1,5312 ($C_{12}H_{18}S$, calculé %, C 74,2 et H 9,3; trouvé %, C 74,1 et H 9,4). L'action de l'anhydride succinique sur ce corps (en présence de Cl_3Al et en milieu nitrobenzène) donne l'acide β-(*γ-cyclopentylpropyl-2 thénoyl-5*) *propionique* (IV), cristallisant de la ligroïne en aiguilles incolores F 105° ($C_{16}H_{22}O_3S$, calculé %, C 65,3 et H 7,5; trouvé %, C 65,1 et H 7,8); la réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit à l'*acide γ-(γ-cyclopentylpropyl-2 thiényl-5) butyrique* (VI), huile jaune pâle $É_{26}$ 258-260° ($C_{16}H_{24}O_2S$, calculé %, C 68,6 et H 8,6; trouvé %, C 68,3 et H 8,5), qui est désulfurée par le nickel de Raney en *acide dihydrohydnocarpique* (VIII) cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 64° (Noller et Adams indiquent F 63-63°5). Les diverses étapes de cette synthèse ont été réalisées avec de bons rendements.

2. *Synthèse de l'acide dihydrochaulmoogrique.* — La condensation du chlorure d'ω-carbéthoxyvaléroyle $ClCO{-}(CH_2)_4{-}CO_2C_2H_5$ avec le γ-cyclopentylpropyl-2 thiophène (III) (en présence de Cl_4S_n et en milieu CS_2) donne, après saponification alcaline du produit de la réaction, l'*acide δ-(γ-cyclopentylpropyl-2 thénoyl-5) valérique* (V), cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 65° ($C_{18}H_{26}O_3S$, calculé %, C 67,1 et H 8,1; trouvé %, C 67,0 et H 8,4). La réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse donne l'*acide ω-(γ-cyclopentylpropyl-2 thiényl-5) caproïque* (VII), huile jaune ambré $É_{35}$ 292-295° ($C_{18}H_{28}O_2S$, calculé %, C 70,1 et H 9,2; trouvé %, C 70,0 et H 9,3), que la désulfuration convertit en *acide dihydrochaulmoogrique* (IX), cristallisant de l'éther de pétrole en fines aiguilles incolores F 70° (Buu-Hoï et Cagniant indiquent F 69-70°).

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1926, p. 1080.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, [5], 9, 1942, p. 107.

([4]) *Cf.* Sy, Buu-Hoï et Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1224 et 1813; 240, 1955, p. 442; Badger, Rodda et Sasse (*J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4162) ont également étudié récemment ce problème.

([5]) Hiers et Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1926, p. 1092 et 2392.

Les rendements de cette synthèse, moins bons que dans le cas précédent, sont encore très satisfaisants.

—$(CH_2)_2$—CO_2H

(I)

—$(CH_2)_2$—CO—
S

(II)

—$(CH_2)_3$— —CO—$(CH_2)_n$—CO_2H
S

(IV) : $n = 2$; (V) : $n = 4$

←

—$(CH_2)_3$—
S

(III)

—$(CH_2)_3$— —$(CH_2)_n$—CO_2H
S

(VI) : $n = 3$; (VII) : $n = 5$

→ —$(CH_2)_n$—CO_2H

(VIII) : $n = 10$; (IX) : $n = 12$

3. *Synthèse de l'acide ω-cyclohexyl-n-undécylique.* — La succinoylation du *γ-cyclohexylpropyl-2 thiophène* (X) (en présence de Cl_3Al et dans le nitrobenzène) donne l'*acide β-(γ-cyclohexylpropyl-2 thénoyl-5) propionique* (XI), cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 99° ($C_{17}H_{24}O_3S$, calculé %, C 66,2 et H 7,8; trouvé %, C 66,3 et H 8,0); la réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit à l'*acide γ-(γ-cyclohexylpropyl-2-thiényl-5) butyrique* (XII), $É_{20}$ 259-260°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 36-37° ($C_{17}H_{26}O_2S$, calculé %, C 69,4 et H 8,8; trouvé %, C 69,6 et H 9,0); la désulfuration de ce corps fournit l'*acide ω-cyclohexyl-n-undécylique* (XIII), $É_{16}$ 238-240°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 58° (Hiers et Adams indiquent F 58-59°).

—$(CH_2)_3$—
S

(X)

—$(CH_2)_3$— —CO—$(CH_2)_2$—CO_2H
S

(XI)

—$(CH_2)_3$— —$(CH_2)_3$—CO_2H
S

(XII)

→ —$(CH_2)_{10}$—CO_2H

(XIII)

De nombreux autres acides cyclohexaniques ont pu être synthétisés de la même façon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés du noyau benzénique dans le diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, et son produit de méthylation en position 3.* Note de M[lle] **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le radical amino-2 thiazolyl-5 active en para le noyau benzénique et rend positif le brome fixé en cette position. La méthylation de l'azote en position 3 désactive le noyau benzénique.

Une série de recherches effectuées précédemment a montré que la position 5 de l'amino-2 thiazol et de ses dérivés de substitution est fortement influencée par le groupe aminé fixé en 2, ainsi que par la méthylation de l'azote 3.

Je me propose de montrer que cette influence s'étend au noyau benzénique, lorsque celui-ci est fixé en position 5.

Afin d'éviter, au cours des réactions, une isomérisation en imino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazoline (I), qui amènerait en 5 un hydrogène substituable ([1]), j'ai utilisé dans mes expériences, le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, ($C_{12}H_{14}N_2S$, HBr) (II) obtenu en traitant le phényl-1 bromo-1 propanone par la quantité équimoléculaire de N-diméthylthiourée.

CH_3—C(4)—C(5)(C_6H_5)(H), (3)N, S(1), (2)C=NH , HBr
(I)

CH_3—C=C—C_6H_5, N, S, C—N$(CH_3)_2$, HBr
(II)

Le produit brut, précipité de sa solution alcoolique par l'éther, cristallise dans l'eau en prismes, F 122°, solubles dans l'eau et l'alcool éthylique, très solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans l'éther, l'acétone, l'éther de pétrole.

Si l'on ajoute rapidement la quantité calculée de brome à sa solution dans l'acide bromhydrique, une combinaison d'addition, ($C_{12}H_{14}N_2S$, HBr + 2Br) se dépose; même en opérant à chaud la réaction s'arrête là. De coloration orangée, cette combinaison d'addition est peu soluble; par chauffage à 60°, elle se décompose en redonnant le produit initial, le bromhydrate de diméthyl-amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol.

Par contre, le même réactif introduit lentement, donne un produit de substitution ($C_{12}H_{13}N_2SBr$, HBr), peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les alcools méthylique et éthylique.

Cette substitution n'a pu se produire que sur le noyau benzénique; elle a eu lieu en para, puisque l'oxydation par le permanganate de potassium, en milieu alcalin, a permis d'isoler l'acide *p*-bromobenzoïque, avec un faible rendement il est vrai.

C'est donc le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 *p*-bromophényl-5 thiazol, (III).

CH_3—C=C—C_6H_4—Br, N, S, C—N$(CH_3)_2$, HBr
(III)

[CH_3—C=C—C_6H_5, CH_3—$\overset{+}{N}$, S, C—N$(CH_3)_2$] $\bar{Br}$
(IV)

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 822.

D'autre part, ce produit réagit sur l'iodure de potassium, en solution aqueuse, avec formation de deux atomes d'iode par molécule de produit.

Le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol (II), traité par le nitrite de sodium et l'acide acétique dilué donne un dérivé nitrosé, ($C_{12}H_{13}ON_3S$), F 141°, aiguilles vertes, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone à froid, insolubles dans l'éther de pétrole.

Par analogie avec la bromation, il est probable que cette nitrosation a eu lieu en para, ce serait donc le diméthylamino-2 méthyl-4 *p*-nitrosophényl-5 thiazol.

Si maintenant on traite de façon analogue le bromure de diméthyl-amino-2 diméthyl-3.4 phényl-5 thiazolium $C_{13}H_{17}N_2SBr$ (IV), préparé à partir de la triméthyl NN′ thiourée et du phényl-1 bromo-1 propanone, lequel se présente en aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool (recristallisation), l'acide nitreux ne réagit pas; le brome ne fournit pas de produit de substitution, mais seulement un produit d'addition, ($C_{13}H_{17}N_2SBr + 2Br$), détruit par l'amylène.

Ces résultats sont cohérents et montrent que l'amino-2 thiazolyl-5 fixé sur le noyau benzénique active comme un simple groupe amino la fonction para. La méthylation de l'azote en 3, qui devient quaternaire, a pour effet la désactivation du noyau benzénique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés diméthylaminés en α ou γ des esters β-cétoniques.* Note de M. **Jimmy Salama**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé α-diméthylaminé de l'acétylacétate d'éthyle, les dérivés γ-diméthylaminés de l'α-méthyl et de l'α-diméthyl acétylacétate d'éthyle, se préparent à partir des composés halogénés correspondants. Par action de l'iodure de méthyle ils donnent des ammoniums quaternaires.

En vue d'obtenir des esters β-cétoniques aminés dont on connaissait jusqu'ici très peu d'exemples [1], j'ai recherché les produits formés par action de la diméthylamine en solution dans l'alcool, sur quelques dérivés halogénés : le méthyl-2 céto-3 bromo-4 butanoate d'éthyle (I), le diméthyl-2 céto-3 chloro-4 butanoate d'éthyle (II), et le chloro-2 céto-3 butanoate d'éthyle (III).

(I) $BrCH_2—CO—CH(CH_3)—CO_2C_2H_5$,

(II) $ClCH_2—CO—C(CH_3)_2—CO_2C_2H_5$,

(III) $CH_3—CO—CHCl—CO_2C_2H_5$,

(IV) $(CH_3)_2N—CH_2—CO—CH(CH_3)CO_2C_2H_5$,

(V) $(CH_3)_2N—CH_2—CO—C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$,

(VI) $CH_3—CO—CHN(CH_3)_2—CO_2C_2H_5$.

---

(1) J. Parrod et J. Salama, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 822.

Les réactions sont terminées en 24 h environ, à la température ordinaire. Le résidu de l'évaporation de l'alcool dans le vide est repris par l'acide chlorhydrique dilué.

Après agitation avec de l'éther qui entraîne les résines, la solution aqueuse est alcalinisée par le carbonate de sodium et épuisée de nouveau à l'éther. L'évaporation du solvant laisse des huiles que l'on distille.

Avec le méthyl-2 céto-3 bromo-4 butanoate d'éthyle, $É_3$ 83-84°, j'ai obtenu le méthyl-2 céto-3 diméthylamino-4 butanoate d'éthyle (IV), $C_9H_{17}O_3N$. C'est un liquide incolore $É_3$ 55-56°; n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 0,9898; R. M. 49,6 (calculé pour la forme cétonique, 49,36; pour la forme énolique, 50,41).

Le diméthyl-2 céto-3 chloro-4 butanoate d'éthyle $É_{12}$ 110° donne le diméthyl-2 céto-3 diméthylamino-4 butanoate d'éthyle (V) $C_{10}H_{19}O_3N$. C'est un liquide incolore $É_3$ 52-53°; n_D^{19} 1,4370; d_4^{20} 0,9904; R. M. 53,1 (calculé pour la forme cétonique, 53,59).

Lorsqu'on fait passer l'acide chlorhydrique sec dans sa solution éthérée, un chlorhydrate $C_{10}H_{20}O_3NCl$, précipite en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool F 114°.

A partir du chloro-2 céto-3 butanoate d'éthyle, j'ai isolé d'abord un produit de dégradation, le diméthylaminoacétate d'éthyle $É_{12}$ 52-53°, donnant à froid, avec l'iodure de méthyle, l'iodure de triméthylammonium acétate d'éthyle $C_7H_{16}O_2NI$, F 184°.

Le produit attendu, le diméthylamino-2 céto-3 butanoate d'éthyle (VI) $C_8H_{15}O_3N$ distille ensuite E_{12} 86°—87°, il se solidifie par refroidissement en lamelles purifiables par cristallisation, F 19°,5-20°; n_D^{19} 1,4425; d_4^{20} 1,002; R. M. 45,45 (calculé pour la forme cétonique, 44,74; pour la forme énolique, 45,79).

Tous ces dérivés aminés sont solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une réaction faiblement basique; ils sont très solubles dans les solvants organiques usuels. Traités par l'iodure de méthyle à froid, ils donnent respectivement l'iodure de triméthylammonium-4 céto-3 méthyl-2 butanoate d'éthyle $C_{10}H_{20}O_3NI$, F 104°, l'iodure de triméthylammonium-4 céto-3 diméthyl-2 butanoate d'éthyle F 125°, et l'iodure de triméthylammonium-2 céto-3 butanoate d'éthyle F 105.

Ces composés cristallisent en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Chauffé en milieu chlorhydrique, le premier composé perd de l'anhydride carbonique et donne l'iodure de triméthylammonium-1 butanone-2 $C_7H_{16}ONI$ F 185°.

Traité dans les mêmes conditions, l'iodure de triméthylammonium-2 céto-3 butanoate d'éthyle, ne subit aucune modification.

Les composés (IV) et (VI) en solution alcoolique, donnent avec le perchlorure de fer une coloration rouge violacé.

La comparaison du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du diméthylamino-2 céto-3 butanoate d'éthyle, avec celui de son isomère le diméthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle préparé précédemment ([1]), montre que le premier composé présente un maximum d'absorption à 265 mμ, déplacé vers les grandes longueurs d'ondes par rapport à celui de second (250 mμ).

Le coefficient d'extinction moléculaire $\log \varepsilon = 4,1$ est sensiblement supérieur à celui de l'isomère γ ($\log \varepsilon = 3,07$).

GÉOLOGIE. — *Présence de pechblende dans le Permo-Trias métamorphique des Alpes françaises.* Note (*) de M. **Charles Bizard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de la réunion extraordinaire de la Société Géologique de France (septembre 1954), j'ai pu déceler une forte radioactivité en plusieurs points des formations schisteuses et quartzitiques affleurant à l'Est de Champagney, dans la région de la Vanoise (Haute-Savoie).

Ces formations appartiennent à la zone Vanoise-Mont Pourri, que F. Ellenberger rapporte au Permo-Trias. Ce sont des quartzites, parfois séricíteux, souvent très chargés en *ankérite* (dolomie ferrifère). Ils sont fortement redressés et intensément plissottés. Les passées radioactives semblent propres à cet étage de quartzites : rien n'a été constaté, dans cet ordre d'idées, sur les schistes permiens gris-violets.

La radioactivité est liée à deux types de formations :

1° Dans les *schistes séricíteux*, à des joints, concordant avec la schistosité, et soulignés par une altération superficielle ferrugineuse noir-verdâtre caractéristique. On y distingue parfois de minces passées quartzeuses, avec petites plages de sulfures cuivreux (chalcopyrite et cuivre gris). Aucun minéral uranifère hypogène n'est visible à l'œil. Mais certains échantillons présentent des enduits verts d'un produit supergène actif. Les essais minéralogiques de MM. Chervet et Agrinier ont permis d'y reconnaître un sulfate hydraté double de cuivre et d'uranium (*johannite* probable).

2° Dans les *quartzites à ankérite*, à des masses importantes de roche, sans que l'on puisse limiter, sur le terrain, cette activité à des éléments tectoniques visibles. On n'observe aucun minerai, uranifère ou cuivreux.

L'étude microscopique en lumière réfléchie, effectuée par J. Geffroy et J. Lissilour, a montré que la radioactivité, dans les schistes séricíteux, est due à la présence de *pechblende* concrétionnée. MM. Perio et Tournarie ont confirmé la détermination par l'étude radiocristallographique.

En section polie et en lame mince, la pechblende se présente en minuscules sphérolithes (1/100 de millimètre et moins), souvent lobulés.

(*) Séance du 7 février 1955.

Ils sont groupés en couronnes sur de gros grains quartzeux détritiques. Le ciment quartzeux de la roche, à très petit grain, moule la pechblende. Il contient des cristaux automorphes de pyrite et d'ankérite, et des plages xénomorphes de chalcopyrite et de cuivre gris. La pechblende et les sulfures associés semblent donc liés à ce ciment, qui présente des caractères d'apport ou de remaniement. Mais la minéralisation est nettement concentrée suivant certains plans de schistosité préférentiels de la roche.

Aux rayons X, les parties uranifères montrent les raies caractéristiques de l'oxyde UO_2, avec un paramètre de $5,435 \pm 0,005$ Å. C'est la plus grande maille que l'on ait jusqu'à présent constatée sur les pechblendes françaises.

Le responsable de la radioactivité « globale » des quartzites à ankérite est plus difficile à identifier : au microscope, on observe de très minces traînées noires, discontinues, d'un minéral opaque, semblant lié à un lacis anastomosé de minces veinules quartzeuses, qui recoupent la roche dans tous les sens. L'examen chromatographique confirme la présence d'uranium, en coïncidence avec ce lacis. En lumière réfléchie, les éléments sont trop petits pour qu'une structure nette puisse être observée. Peut-être s'agit-il encore de pechblende, très divisée. On observe encore, dans les parties actives, d'abondantes petites plages de chalcopyrite.

La minéralisation uranifère de Champagney constitue, à notre connaissance, la première occurrence de pechblende dans les Alpes occidentales [1]. Il serait prématuré, dans l'état actuel des observations, de vouloir la rapporter à un type bien défini de gîte métallifère. Correspond-elle à une imprégnation par apport hydrothermal au sens strict ? S'agit-il d'un ancien niveau cupro-uranifère modifié par le métamorphisme alpin ? Nous rappellerons à ce sujet que de tels niveaux sont fréquents dans le Permo-Trias; l'uranium y existe le plus souvent sous forme hexavalente. Mais il s'associe fréquemment à des matériaux organiques, dont le caractère réducteur a pu conduire, dans certaines conditions de température et de pression, à la formation de pechblende.

Toujours est-il qu'il s'agit ici de la première occurrence française de pechblende dans une série post-hercynienne. Le développement des séries ankéritiques dans la Vanoise permet d'envisager une extension des zones

(1) La pechblende suisse du granite de Bergell, liée aux pegmatites, est probablement une *uraninite* macrocristalline. C. Herbinger et J. Geffroy ont, par ailleurs, observé de fortes activités sur des minerais des Chalanches (Isère) provenant d'anciennes collections. L'uranium y existe, mais sous forme de produits secondaires, dans les minerais oxydés à argent natif. Il semble d'ailleurs avoir été peu abondant aux Chalanches. Au cours d'une visite faite en 1952 avec J. Geffroy, nous n'avons décelé sur les anciennes haldes de cette mine aucune activité anormale.

reconnues. Nous espérons que bientôt des mesures isotopiques d'âge effectuées sur ce matériel apporteront une donnée supplémentaire pour l'interprétation géologique du métamorphisme alpin.

GÉOLOGIE. — *Le Quaternaire du Basutoland* (*Afrique du Sud*) (*Note préliminaire*). Note (*) de M. **Paul Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Essai de datation du Quaternaire, jusqu'ici presque inconnu du Basutoland (limons et terrasses fluviatiles) ; découverte de multiples industries lithiques.

Le Basutoland, grande réserve indigène de 35 000 km² environ, enclavé dans l'Union sud-africaine, est formé pour les trois quarts de son territoire, par les hauts plateaux des Monts Malutis, entaillés dans les basaltes stratifiés du Drakensberg. Ceux-ci couronnent la série continentale du Karroo (Carbonifère-Rhétien). La population est groupée dans une bande bordant les frontières du Nord-Ouest et du Sud-Ouest. Cette bande est un fertile piedmont subdivisé en gradins plus ou moins nets, correspondant aux bancs gréseux des niveaux inférieurs de l'étage du Stormberg (Molteno et Red Beds); il se développe au pied de la corniche majeure du Cave Sandstone (Stormberg sup.) surmontée par les basaltes.

1. *Le Quaternaire récent : les limons éoliens.* — Ce piedmont est en partie recouvert par un manteau de limons variés, probablement d'origine éolienne, pouvant atteindre 10 à 15 m entre les gradins des niveaux gréseux subhorizontaux. Une violente reprise d'érosion actuelle se traduit par le creusement rapide de profonds ravins ramifiés (sluits, dongas, mangopè) qui balafrent le piedmont; ils entaillent les limons jusqu'au « bed-rock » imperméable en fournissant ainsi d'excellentes coupes du manteau quaternaire.

L'étude de ce « bed-rock » révèle une topographie fossile, colmatée et ensevelie sous les limons : gradins mineurs, en escaliers, blocs éboulés des corniches de Cave Sandstone en recul, etc.). Ces détails de modelé sont secondaires. Dans l'ensemble, le substratum des limons est un talus régulier de roche vive : très probablement un *pédiment* au sens de King et de Birot. Sur ce pédiment fossile, une nappe aquifère percole constamment à la base des limons poreux. Elle explique en partie la formation des sluits. Le ruissellement en nappe sur la surface du piedmont (pédiment subactuel) s'est brusquement trouvé en rupture d'équilibre, par suite des multiples conséquences de l'explosion démographique du siècle dernier (excès de pacage, etc.) Le ruissellement tend dès lors à se concentrer, et les torrents ainsi formés s'empressent de rattraper le « bed-rock » imperméable. Les

(*) Séance du 7 février 1955.

têtes des sluits progressent vers l'amont, minées à leur base par l'écoulement de la nappe aquifère (sources perennes).

Or nos observations montrent que dans le passé, les sluits ont été plusieurs fois comblés et recreusés presque sur place, en fonction des variations climatiques majeures, constatation d'ailleurs déjà faite par l'abbé H. Breuil. Les alternances de climat se sont également inscrites dans la nature des sédiments (croûtes ferrugineuses ou « ferricretes », lits de graviers, etc., intercalés au sein des limons). Elles se retrouvent enregistrées par les épisodes de creusement ou de comblement des abris ou cavernes au pied des encorbellements des bancs gréseux.

Ainsi dans le district de Léribé, nous avons pu distinguer au moins 10 épisodes, pouvant fournir la base d'une chronologie depuis le Quaternaire moyen. Ces phases sont souvent datées par des industries lithiques (1) : *a.* La série débute sur une grande *surface d'érosion* correspondant à la dernière période pluviale majeure; *b.* Cette surface supporte de *vieux limons* remaniant à leur base quelques spécimens des industries de Fauresmith et contenant en abondance des outils d'industries encore inédites du " Middle Stone Age "; *c.* Succédant à une *phase pluviale mineure*, des *limons moyens* moins évolués fournissent les industries de Still Bay (rare), puis du Magosien (très abondante); *d.* Enfin viennent des *limons récents* à outillages dérivant de galets (Pebble Culture), inédits au Basutoland, associés à une faune d'Antilopidés, ainsi que du Wilton inférieur et supérieur. Ces derniers sont en relation avec la civilisation subfossile des Bushmen, récemment exterminés (2).

Remarque. — Le Magosien n'avait pas encore été signalé au Basutoland. Ses stations paraissent riches et nombreuses. Leur type peut être fourni : 1° par la belle station subaérienne du Plateau de Léribé; 2° par deux abris ornés voisins. A l'Abri Molapo, cette industrie est contenue dans l'horizon basal et recouvre un *signe serpentiforme* gravé au bas de la paroi. C'est la preuve que l'Art en Afrique australe a existé dès le Magosien.

2. *Les terrasses et le Quaternaire ancien.* — Les principales rivières qui descendent des Malutis sont bordées de grandioses terrasses alluviales. A Maphutseng (près Mohale's Hoek), les terrasses de la rivière de même nom sont riches en industries lithiques : Une *basse terrasse* (7 m au-dessus du lit actuel) contient des outils d'âge « Middle Stone » (?). La *moyenne terrasse* (15 m), à galets déjà assez pourris, fournit une abondante industrie levalloisienne associée au type Fauresmith. La *haute terrasse* (25 m) est riche en coups de poings et hachoirs évoquant l'Industrie de Stellenbosch

---

(1) Déterminations du Professeur Malan de l'Université du Witswatersrand.

(2) *Voir* V. Ellenberger, *La fin tragique des Bushmen*, Amiot-Dumont, Paris, 1953.

(dite « Chelles-Acheul »). Enfin une *très haute terrasse* (40 m) à galets presque tous décomposés, contient les restes d'une industrie très archaïque.

Ces terrasses alluviales ne sont que les dernières en date et les plus basses parmi le remarquable système de gradins échelonnés qui entaillent les contreforts des Malutis.

Dans le Nord du pays, la Hlotse possède également de belles terrasses alluviales. La terrasse de 25-30 m nous a fourni des éclats anciens peut-être de Stellenbosch. Liée probablement à un épisode de crise climatique, elle est exclusivement formée de menus fragments de laves scoriacées noires issus des lointains Malutis, sans galets ni apports sableux ou argileux en provenance du cours moyen ou inférieur. La très haute et vaste terrasse (plaine) de 40-60 m porte de gros galets témoins de lave amygdaloïde.

Conclusions. — Presque rien, à notre connaissance, n'avait encore été publié sur le Quaternaire du Basutoland. Les données qui précèdent laissent espérer des recherches fructueuses, dans un pays lié à la France par tant de liens spirituels et intellectuels.

GÉOLOGIE. — *Alluvions anciennes et séries lœssiques des environs de Griesheim (Bas-Rhin).* Note de M. **Nicolas Théobald**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des sablières de la région de Griesheim montre la superposition de dépôts successifs d'alluvions avec intercalation et couverture de lœss se répartissant en plusieurs séries dont les trois dernières se sont formées durant des périodes de climat froid.

A l'Ouest et au Sud de Griesheim (Bas-Rhin) sont exploitées trois sablières situées sur la rive Nord du Rosenmeerbach (sablière Helmbacher), au Nord de la route de Bischoffsheim à Krautergersheim (sablière Meyer) et en bordure Sud de la même route (sablière Koestel). Leurs toits se trouvent aux altitudes de respectivement 187, 180 et 179 m.

Les lœss de couverture des trois sablières sont identiques. Ce sont des lœss récents et des lœss moyens. Ces derniers sont lehmifiés en surface, en partie remaniés par solifluxion à la base. L'outillage et la faune les font attribuer au stade de retrait (lœss récents) et au maximum de la dernière glaciation (Wurm) (lœss moyens).

Une masse supérieure de sables, épaisse de 6 à 7 m, est exploitée dans les trois sablières. Le matériel, d'origine vosgienne, en bon état de conservation, montre très rarement des galets de granite altéré. A 1 m de la surface environ existe un niveau de limons sableux de teintes bariolées et cryoturbés. Ce niveau dont l'épaisseur oscille entre 0,6 et 1 m se retrouve avec des caractères identiques dans les trois sablières. La présence de ces phénomènes périglaciaires très nets tend à attribuer le dépôt de ces sables

supérieurs à une période de climat froid qui en raison de la discontinuité avec la couverture de lœss doit être attribuée à une époque antérieure au Wurm. L'altération peu avancée du matériau peut le faire considérer comme datant de l'avant-dernière phase glaciaire.

Dans la sablière Meyer, la masse des sables supérieurs repose sur un complexe de 3 à 4 m de lœss anciens avec faune de Gastropodes durcis en surface et de limons avec traces de cryoturbation passant vers le bas à des sables limoneux présentant les mêmes traces d'actions périglaciaires et à des sables et graviers formant la partie inférieure de la carrière. Cette masse inférieure, d'origine vosgienne elle aussi, renferme des matériaux altérés en proportion plus grande que ne les renferme la masse supérieure. Le durcissement des lœss intercalés entre la masse inférieure et la masse supérieure de sables a dû avoir lieu durant une période plus chaude de caractère interstadiaire sinon interglaciaire; il faut donc attribuer la masse inférieure et les lœss anciens à une période froide antérieure. Les lœss anciens paraissant liés à la masse inférieure de sables, on peut réunir tout le complexe en plaçant le dépôt des lœss anciens au maximum de l'avant-dernière à l'antépénultième période de climat froid. Il faut observer toutefois qu'une partie de ces sables pourrait être antérieure au maximum du froid.

Dans la sablière Helmbacher, placée plus près du bord des Vosges, les limons lœssiques anciens sont moins typiques; le complexe lœssique ancien est essentiellement représenté par des sables limoneux et des limons avec traces de phénomènes périglaciaires, épais de 4 à 5 m, s'intercalant entre la masse supérieure et la masse inférieure de sables.

Cette dernière sablière, plus profonde que les deux autres, montre enfin, à la base, sous la masse inférieure de sables, 1,5 à 2 m de graviers et sables en état d'altération très avancée. Les matériaux, très grossiers, tranchent nettement sur la masse inférieure de sables et il convient de leur attribuer un âge plus ancien encore.

Conclusions. — 1. Il est mis en évidence la superposition suivante, du haut en bas, par ordre d'ancienneté :

f. une série de lœss récents devant être attribuée à la phase de retrait de la dernière période froide;

e. une série de lœss moyens datant du maximum de la dernière période froide;

d. une masse supérieure de sables déposés durant l'avant-dernière période froide;

c. une série de lœss anciens, durcis durant une période de climat chaud antérieure, déposés durant une période froide (antépénultième), liés à

b. une masse inférieure de sables dont le dépôt s'est terminé, au début de cette antépénultième période froide;

a. des graviers et sables anciens datant d'une époque antérieure dans lesquels il n'a pas été décelé jusqu'ici de traces de phénomènes périglaciaires.

2. Les trois sablières envisagées sont situées à l'Est de la faille rhénane. La superposition de dépôts de plus en plus récents prouve la réalité de l'affaissement progressif de cette partie du fossé rhénan durant la période quaternaire.

GÉOLOGIE. — *Sur la séismicité de l'Afrique du Nord.* Note (*) de M. **Henri Termier** et Mme **Geneviève Termier**, transmise par M. Louis Royer.

S'opposant au reste du Continent Africain stable (exception faite des fossés d'effondrement de l'Afrique orientale entre le delta du Zambèze et la Mer Rouge par une assez forte séismicité, l'Afrique septentrionale est soumise à deux tendances structurales. D'une part, elle a été le lieu de mouvements orogéniques qui ne sont probablement pas encore éteints, d'autre part, elle appartient au domaine méditerranéen, en voie d'effondrement depuis la fin de l'ère Tertiaire.

Point n'est besoin de prodiguer les arguments : la répartition des isobathes dépassant — 2000 m en mer Tyrrhénienne et au pied de la côte algérienne; la présence de flexures parallèles au rivage et en arrière de lui comme celle du Sud Tunisien, ou étagées de part et d'autre du littoral comme en Cyrénaïque; enfin, la probabilité paléo-géographique de l'existence de terres aujourd'hui disparues, militent fortement en faveur de tels effondrements.

La découverte récente de séismes à foyers profonds dans l'aire méditerranéenne nous semble fournir un nouveau témoignage en faveur de cette interprétation. Jusqu'à présent, les séismes à foyers profonds ont été observés en bordure du Pacifique. Si l'on reporte leurs épicentres sur les contours structuraux des régions affectées, on s'aperçoit que, d'une façon générale, ils se placent dans les avant-pays, c'est-à-dire en retrait par rapport aux zones proprement orogéniques. Les géophysiciens (Gutenberg et Richter, Coulomb, Bénioff) ont relié cette disposition à celle des séismes de foyers intermédiaires et superficiels par une courbe qui schématise une faille inverse, marginale par rapport aux continents. Nous ajouterons que la projection verticale des hypocentres profonds tombe sur des structures anciennes qui ont été déprimées ou effondrées : en Amérique du Sud, le fossé Sub-Andin, en Extrême-Orient, la mer du Japon. Les séismes à foyers profonds ou intermédiaires de l'aire méditerranéenne ont leur projection à Chypre, dans le coude des Carpathes, aux îles Lipari et dans

(*) Séance du 24 janvier 1955.

la zone Bétique (ce dernier, du 29 mars 1954, a eu son hypocentre à 650 km de profondeur) : ils corroborent donc le caractère d'effondrement de la Méditerranée. Mais en même temps, il paraît difficile d'admettre que cette mer puisse jouer, par rapport aux zones orogéniques qui la bordent, le rôle d'un océan libre. Les « chaînes liminaires » de ces zones ne sont donc pas analogues à celles de la ceinture circumpacifique.

Sur le territoire nord-africain proprement dit, la séismicité se répartit d'une façon très caractéristique. Les régions indurées et stabilisées à l'Antécambrien (Anti-Atlas marocain) ou à la fin de l'ère Primaire lors de l'orogénèse Moghrabine (Hauts-Plateaux du Maroc Oriental, Méséta oranaise, Hauts-Plateaux d'Algérie et de Tunisie) sont aséismiques (J. Debrach). On peut en dire autant pour les massifs cristallins paléozoïques qui se présentent comme des îlots stables (géanticlinaux) au sein des chaînes Kabyles (Grande Kabylie, Kabylie de Collo, Edough-Cap de fer). Deux zones anciennes, la Méséta marocaine (Maroc Central) et l'Atlas Saharien, qui ont subi le contre-coup de l'orogénèse tertiaire, sont pénéséismiques, rappelant la séismicité atténuée de la Pampa Argentine (P. Pasotti), par exemple.

Ce sont les chaînes édifiées au cours de l'orogénèse Riffo-Kabyle qui sont aujourd'hui soumises aux séismes les plus nombreux et les plus violents. Il s'agit non seulement du Rif et du Tell Algérien, qui constituent la chaîne la plus vivante, mais aussi du Haut et du Moyen-Atlas marocains, chaînes intracontinentales constituées entre les blocs consolidés de la Méséta Marocaine, des Hauts Plateaux du Maroc Oriental et du bord de l'Afrique Saharienne. Comme pour beaucoup de séismes destructeurs, leurs foyers sont souvent superficiels; d'après J. P. Rothé, ceux des séismes dits « d'Orléansville » se placeraient vers 7 ou 8 km. L'énergie libérée affecte en grande partie des terrains de couverture encore peu consolidés.

Certaines caractéristiques de ces zones pléistoséismiques entrent dans le cadre général des régions instables. Tout d'abord, la jonction du Moyen-Atlas avec le Haut-Atlas, entre Kasbah-Tadla et Midelt est marquée par une forte séismicité, comme la région du Timok à la jonction des Carpathes et des Balkans (Mihailovic). En second lieu, l'une des aires les plus séismiques d'Algérie jalonne une ligne El-Affroun-Blida-Alger, accompagnant la zone d'affaissements récents de la Mitidja. Des fossés marqués de la même manière par une forte séismicité se rencontrent en bien des points du monde : citons encore, dans l'aire Méditerranéenne, la Chalcidique dont les ébranlements menacent dangereusement Salonique (Mihailovic).

En conclusion, la séismicité de l'Afrique du Nord paraît offrir une gamme remarquable en relation directe avec la structure et l'histoire géologique de ce territoire : auprès de zones stables formant des plateaux aséismiques ou des chaînons pénéséismiques, les plissements récents, géosynclinaux

ou continentaux sont encore fortement séismiques, en particulier suivant les zones de faiblesse constituées par l'articulation entre deux chaînes, ou par les aires affaissées. La Méditerranée, de configuration récente, offre des caractères séismiques qui l'apparentent à une mer intérieure du type de la mer Japonaise ou à un bassin composite formé par un ensemble de fossés d'effondrement.

PÉTROGRAPHIE. — *Un nouveau type de diagramme pour la représentation des caractères chimiques des associations régionales de laves.* Note de M. **Jean Jung**, présentée par M. Charles Jacob.

La construction suivante, dérivée de celle de M. A. Peackok [1], permet de représenter, d'une façon plus explicite et plus simple que cette dernière, les caractères chimiques des associations régionales de laves.

Sur deux axes de coordonnées, on porte, en abscisses, les teneurs des roches en SiO_2% et, en ordonnées, les valeurs correspondantes du rapport :

$$R = \frac{CaO}{CaO + Na_2O + K_2O} \times 100.$$

Ainsi, toute roche peut être représentée par un point, et toute association de roches, par une figure renfermant un groupe de points.

Lorsque l'on dispose d'un assez grand nombre d'analyses se rapportant à des associations régionales variées, on constate que, pour chacune de ces associations, la figure que l'on fait ainsi apparaître est un alignement de taches, à peu près rectiligne, dont l'orientation est, dans tous les cas, à peu près la même. En raison de ce parallélisme, la position de cet alignement peut être commodément définie par la valeur de $SiO_2 = i$, correspondant au lieu de son intersection avec la droite $R = 50$.

Il est facile de voir que cette valeur i est identique à celle de l'indice de calco-alcalinité (*alkali-lime index*) de Peackok. On sait que cet auteur a classé les associations pétrographiques régionales en quatre groupes : les associations alcalines (i plus petit que 51); alcali-calciques (i compris entre 51 et 56); calco-alcalines (i compris entre 56 et 61); calciques (i plus grand que 61). Ce classement des associations régionales en fonction de l'indice de calco-alcalinité apparaît à première vue sur notre diagramme.

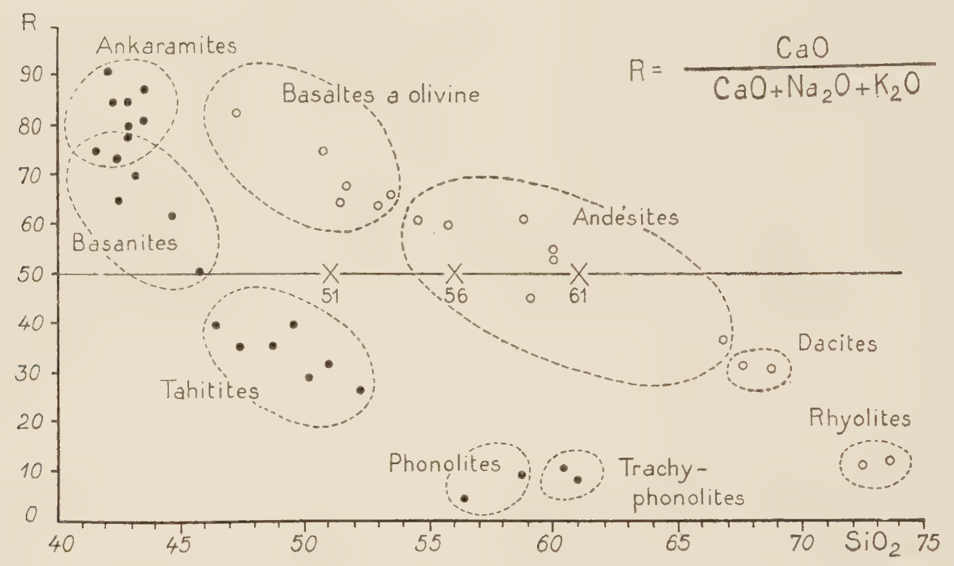
Ce dernier montre également que les groupes de points correspondant aux différentes associations présentent d'intéressantes irrégularités de forme. Ces particularités fournissent une base objective pour la discussion

---

[1] *J. Geol.*, 39, 1931, p. 54.

des problèmes d'ordre pétrogénétique (assimilation, différenciation) dans chaque cas considéré individuellement.

A titre d'exemple, la figure 1 reproduit les diagrammes de deux associations de type extrême : celle des Monts Cascade (Oregon), légèrement calcique, et celle de Tahiti (Pacifique central), fortement alcaline. Le premier de ces diagrammes a été établi en utilisant 17 analyses publiées par



Cercles blancs : Association calcique (Monts Cascade); cercles pleins : Association alcaline (Tahiti).

Anderson, Thayer et Williams, et le second 23 analyses réunies par Lacroix. On voit que ces diagrammes diffèrent non seulement par leur classique indice de calco-alcalinité, mais aussi par leur forme, indiquant des régimes de différenciation et d'assimilation ayant leurs caractères propres.

La plupart des associations volcaniques régionales du Globe ont des diagrammes intermédiaires, tant par leur indice que par leur forme, entre celui du type des Monts Cascade et celui du type de Tahiti. Tel est, notamment, le cas des associations de la France centrale. Nous montrerons dans une publication plus étendue quelles sont les conclusions que l'on peut tirer de la discussion des diagrammes de l'Auvergne et du Velay.

Il convient d'ajouter, enfin, que, comme la chaux et les alcalis peuvent être dosés, très rapidement à l'aide du spectrophotomètre à flamme, nos diagrammes peuvent être établis, même lorsque l'on ne dispose pas d'analyses complètes, à l'aide d'un très grand nombre de points.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur l'utilisation des solutions sursaturées pour la détection et le comptage des noyaux d'iodure d'argent.* Note de M. **Robert Montmory**, présentée par M. Charles Maurain.

Une solution sursaturée d'iodure d'argent dans le triéthylèneglycol est utilisée pour l'identification de particules d'iodure d'argent. Cette méthode n'est pas spécifique de l'iodure d'argent, mais peut servir à détecter des noyaux ayant une structure cristalline similaire.

H. Dessens (1) et B. Vonnegut (2) ont préconisé sous des formes différentes l'emploi des solutions sursaturées pour la détection, le comptage et l'identification de très petites particules cristallines.

J'ai repris dans une série d'expériences effectuées à l'Observatoire du Puy de Dôme, l'idée de B. Vonnegut en l'appliquant à la détection de particules d'Ag I.

Des solutions sursaturées d'iodure d'argent sont préparées en utilisant comme liquide volatil l'acétone et le triéthylèneglycol (triglycol) comme substance non volatile.

H. Dessens n'avait pu éliminer une objection majeure qui ne semblait pas avoir retenu l'attention de B. Vonnegut (3) : la nucléation spontanée des gouttelettes de solution sursaturée. Or lorsque l'on utilise des films minces de solution déposés sur des lames porte-objet de microscope, celle-ci n'intervient pas. En effet on peut entreposer des films en atmosphère sèche, pendant plus de six mois, à l'abri de tout germe extérieur sans qu'aucune nucléation n'apparaisse.

La technique opératoire et les résultats sont les suivants :

a. On dépose un film mince (1 cm^2) de solution sur une lame porte-objet très soigneusement nettoyée et l'on examine celle-ci au microscope. Un dispositif permet de projeter sur la préparation des particules isolées ou un aérosol de la substance à étudier. Un ensemble de microphotographie permet de photographier toutes les phases de l'expérience.

b. Si l'on dépose, après évaporation de l'acétone, une particule sur la solution, celle-ci fonctionne comme germe et amorce la cristallisation qui se développe lentement. Après 8 à 12 mn le film est recouvert de trichites.

Un aérosol projeté à l'aide d'une seringue donne naissance à une multitude de centres de nucléation. Il est impossible de distinguer tous les noyaux. Il se produit un « gel » de la masse qui de transparente devient blanchâtre. Si l'on dilue l'aérosol, on peut recueillir un nombre restreint de noyaux, à partir desquels les trichites se développent.

---

(1) *Ann. Geophys.*, 4, 1946, p. 343-346.

(2) *Science U. S. A.*, **116**, n° **3012**, 1952, p. 300-301.

(3) Voir *Bulletin Obs. Puy de Dôme*, 1953, 2e série, n° 3, p. 77.

c. Les poussières (certaines poussières atmosphériques, fragments de charbon de bois, fibres, etc.) ne semblent pas agir sur la solution. Il est parfois difficile d'affirmer qu'une poussière est sans action, surtout lorsqu'il est apparu sur les films des centres de nucléation dus à Ag I, mais dans cette hypothèse, il est certain que leur temps d'action est nettement supérieur (20 à 30 mn) à celui d'Ag I.

Des substances ayant une structure cristalline similaire à celle d'Ag I (système hexagonal, paramètres réticulaires voisins) par exemple NH_4F, CdS, CdI_2, PbI_2, CaI_2, Mg_3Sb_2 [4], déposées sur le film, soit sous forme de particules, soit par projection de fumées agissent comme centres de cristallisation. Certaines d'entre elles peuvent se dissoudre dans le triglycol, mais cette dissolution étant lente, elles subsistent assez longtemps à la surface du film pour amorcer la cristallisation. Leur temps d'action est semblable à celui d'Ag I.

Des microcristaux de NaCl, NaI, PbS, MnS, etc. ne semblent pas provoquer la nucléation du film.

d. Des films pollués, avec quelques trichites, ont été abandonnés plusieurs jours dans une atmosphère où l'humidité est au moins égale à 70 %. Toute trace de cristallisation avait disparu. Des films semblables maintenus en atmosphère sèche restent identiques à eux-mêmes. Le triglycol étant hygroscopique absorbe l'humidité atmosphérique; la solution d'AgI, NaI dans le triglycol, auparavant sursaturée ne l'est plus puisque AgI est soluble dans les solutions aqueuses d'iodure de sodium, ce qui peut expliquer la dissolution des cristaux. Si l'on dessèche à nouveau la solution, la cristallisation réapparaît.

Les solutions sursaturées d'iodure d'argent ne peuvent être utilisées pour identifier les particules d'AgI puisqu'elles ne semblent pas spécifiques de ce corps. Elles peuvent permettre de déceler dans l'atmosphère des particules ayant une structure analogue à celle d'AgI et capables de fonctionner comme noyaux glacogènes. Elles ont l'avantage d'être d'un emploi très commode.

CLIMATOLOGIE. — *A propos de la conception classique du processus saisonnier du régime climatique subéquatorial.* Note (*) de M. **Roger Sillans**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une récente Communication nous avons exposé les modifications apportées aux limites de quelques aires climatiques centrafricaines. La présente Note vise surtout à détruire, une fois pour toutes, les préjugés géné-

---

(4) R. H. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1, chap. 3 et 4, p. 31 et 15.

(*) Séance du 7 février 1955.

ralement adoptés tendant à faire admettre l'existence, dans le régime climatique subéquatorial, des quatre saisons classiques constituées par deux grandes et deux petites périodes climatiques. Nos observations effectuées en territoire oubanguien et corroborées, entre autres, par celles du R. P. Ch. Tisserant (1), nous montrent que ce cloisonnement des saisons établi avec une rigueur mathématique n'est qu'une vue de l'esprit. Ce processus saisonnier ne s'observe jamais ainsi, car les deux petites saisons intercalaires ne constituent que des subdivisions de la grande saison des pluies. On peut reprocher, en effet, à cette brève période d'absence de pluies (2), dénommée habituellement « petite saison sèche », de présenter deux graves lacunes :

a. elle n'est pas suffisamment individualisée : c'est une période inconstante (3), car elle ne se manifeste pas tous les ans et n'apparaît qu'à des dates très approximatives; sa durée est en outre excessivement variable d'une année à l'autre;

b. elle n'a pas les caractères météorologiques de la saison sèche : la plupart des caractéristiques essentielles de cette dernière font défaut car la brume typique de saison sèche est absente, le temps, bien qu'orageux n'est cependant pas un temps de saison sèche (4) et le vent n'est pas celui du Nord-Est ou de l'Est (vent de saison sèche), mais celui du Sud-Ouest-Nord-Ouest, comme en saison des pluies.

En ce qui concerne la petite saison des pluies que l'on place entre la grande et la petite saison sèche, elle n'est, en réalité, qu'une période de pluies de fréquence moyenne se situant, avec ce que l'on appelle la « petite saison sèche », dans la première des trois périodes constituant la saison des pluies du régime subéquatorial.

Ainsi, à la lumière de cette nouvelle conception du régime climatique subéquatorial que nous avons étudié dans tout le climat oubanguien, il apparaît que ce régime saisonnier n'est, en réalité, constitué que par deux saisons, l'une sèche, l'autre humide. De ce fait, la saison humide comporte désormais deux périodes de pluies de fréquence moyenne entre lesquelles se situe une période où la fréquence des précipitations est beaucoup plus notable.

---

(1) Le R. P. Ch. Tisserant nous a fait profiter de sa grande expérience sur la météorologie oubanguienne, pour démêler ces délicates questions de climat.

(2) D'une durée de 8 à 15 jours en moyenne dans le climat oubanguien.

(3) Certains auteurs font remarquer, il est vrai, que la petite saison sèche n'est parfois pas absolue et ne coïncide souvent qu'avec un « minimum relatif de pluies », mais ils n'en n'admettent pas moins son existence.

(4) L'influence du temps de saison sèche sur le système nerveux est bien connu pour ses effets à la fois excitants et déprimants, ce qui n'a pas lieu au cours de cette courte période sèche.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Sur l'attitude, en station verticale, des Néanderthaliens.* Note de M. **Camille Arambourg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il est classique d'attribuer aux Néanderthaliens une attitude incomplètement dressée, avec légère flexion des membres inférieurs et avec la tête un peu projetée en avant, en porte-à-faux, à l'extrémité d'une région cervicale dépourvue de concavité dorsale. Ces notions, qui proviennent essentiellement de l'étude du squelette de vieillard de la Chapelle-aux-Saints, ne correspondent pas aux constatations faites sur d'autres documents.

Je n'envisagerai que les trois principaux caractères donnés à l'appui de la théorie courante.

1° *L'orientation et la position du trou occipital.* — Chez les Hommes modernes le plan du *foramen magnum* est légèrement oblique au plan de référence de Francfort, qu'il recoupe vers l'avant, et l'angle formé par les lignes nasion-basion-opisthion varie, suivant Weidenreich, de 145 à 171°, avec une moyenne de 156°. De plus, le bord antérieur de ce foramen se trouve approximativement situé, d'après Topinard, dans le plan vertical passant par le bregma et par l'axe des trois auditifs, ou même légèrement en avant.

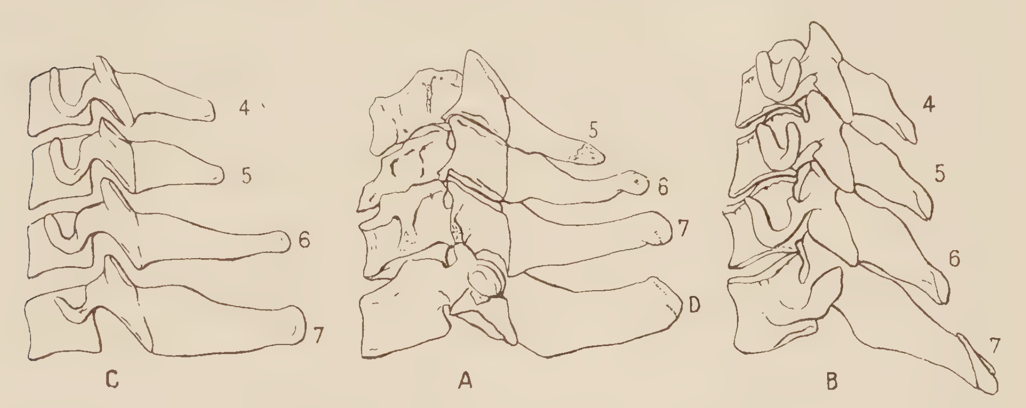
Ches les Singes anthropomorphes, le trou occipital est reculé, son bord antérieur demeurant très en arrière du niveau précité. De plus il s'ouvre dans un plan fortement oblique à celui de Francfort, mais qu'il recoupe vers l'arrière, à l'inverse du cas précédent, et l'angle nasion-basion-opisthion varie de 121 à 134°, avec une moyenne de 127°.

Chez les Néanderthaliens, le trou occipital serait plus reculé que chez l'*H. sapiens* et s'ouvrirait dans un plan orienté comme celui des Anthropomorphes. Mais ces observations, valables peut-être pour l'Homme de la Chapelle [1], ne le sont plus pour d'autres Néanderthaliens, comme ceux de Saccopastore I, décrits par Sergio Sergi, de Rhodésie, de Ngandong, ou de Sukhul V, chez lesquels les caractères de la base du crâne sont entièrement conformes à ceux des Hommes modernes et correspondent à une position équilibrée du crâne au sommet de la colonne vertébrale. Il en est de même du crâne de la Ferrassie dont, en particulier, l'angle nasion-basion-opisthion est de 156°.

2° *La structure de la région cervicale.* — Les trois dernières vertèbres cervicales et la première dorsale de l'Homme de la Chapelle présentent des apophyses épineuses dressées perpendiculairement à l'axe des centres

[1] Toutefois la base du crâne de ce spécimen semble avoir subi, au cours de sa restauration, certaines déformations qui expliqueraient, en partie, cette anomalie.

vertébraux, comme celles du Chimpanzé, alors que celles de l'*Homo sapiens* sont généralement courtes et fortement rétroversées. Ce caractère a été interprété comme l'indice, chez les Néanderthaliens, d'un héritage pithécoïde et d'une absence de courbure de la région cervicale en relation avec le port avancé de la tête.



Vertèbres cervicales; *A*, *H. neanderthalensis* et *B*, *H. sapiens* (d'après Boule); *C*, radiographie d'Européen.

Mais, ainsi que le montrent des radiographies d'Européens (*fig.* C), l'allongement et le redressement des apophyses cervicales se présentent assez fréquemment chez des sujets parfaitement normaux dans leur attitude. Ce caractère ne correspond donc nullement à une disposition mécanique en relation avec le port de la tête, ni à une orientation particulière de la région cervicale.

De cette constatation, ainsi que de la précédente, on peut conclure que le port de la tête, chez les Néanderthaliens, ne différait pas de celui des Hommes actuels.

3° *La rétroversion du plateau tibial.* — Ce caractère a été interprété, concurremment à la courbure du fémur, comme l'indice d'une attitude et d'une marche en flexion partielle du membre inférieur, et comme le souvenir d'une quadrupédie primitive.

Mais cette rétroversion varie d'importance suivant les divers Néanderthaliens et se présente à des degrés divers chez certains individus actuels, ainsi que l'avait constaté Manouvrier.

D'autre part, chez les Simiens eux-mêmes, la rétroversion du plateau tibial et la courbure fémorale varient considérablement avec les genres et les individus et n'excèdent pas, parfois, celles de certains Hommes actuels. Il paraît donc difficile d'attribuer à ces caractères une valeur ontogénique, et, en tout cas, de les considérer comme l'indice, chez les Néanderthaliens, d'une extension incomplète du membre postérieur dans la station verticale et dans la marche bipède.

On conçoit d'ailleurs mal, fonctionnellement, cette attitude semi-dressée attribuée aux Néanderthaliens, car la bipédie, réalisée d'emblée à des stades de la série humaine bien antérieurs à ces derniers, ne paraît pas susceptible d'une réalisation partielle : le redressement permanent du corps et l'exclusion des membres antérieurs du système locomoteur impliquent un ensemble de dispositions anatomiques qui ne peuvent être que totales pour être vraiment efficaces.

Il paraît donc que, chez les Néanderthaliens, contrairement aux notions jusqu'ici admises, l'attitude du corps en station verticale et dans la marche bipède ne différait point sensiblement de celles des Hommes actuels.

ALGOLOGIE. — *Observations sur les principaux agents de la dissolution du calcaire sous-marin, dans la zone côtière des îles coralliennes de l'Archipel des Tuamotu.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Roger Heim.

L'action mécanique et chimique de l'eau de mer a tout d'abord été invoquée pour expliquer le démantèlement des côtes et la dissolution du calcaire. Mais le rôle du facteur biologique, des Algues et des animaux, a été progressivement mis en évidence. Leur activité est apparue comme fondamentale. Les vagues ne désorganisent que des sédiments meubles. Elles n'attaquent le roc que si elles projettent sur lui des sédiments plus durs. L'action chimique de la mer est nulle. Les vagues ne font que terminer le travail des animaux perforants en démantelant le roc percé de toutes parts ou celui des Algues épilithiques et endolithiques, en lessivant les surfaces attaquées chimiquement par ces dernières. A Hikueru, au pied de la petite falaise de Coraux fossiles ou de roche de plage, vivent en abondance deux organismes dont l'activité est vraiment spectaculaire; ce sont *Lithotrya nicobarensis* Reinhardt (un Cirrhipède) et *Phascolosoma multianulata* Wesenberg-Lund (un Sipunculide). Lorsqu'on les a prélevés, la pierre est « comme une passoire », comme un morceau de bois perforé par les tarets. Le choc des vagues la démantèle en morceaux de diverses grosseurs qui, roulés, constituent les éléments de la digue côtière. Mais ces deux organismes ont besoin d'une période journalière d'émersion totale; ils ne vivent donc qu'aux endroits où le pied de la falaise est à sec pendant un certain temps, au moment du bas d'eau.

Par ailleurs j'ai constaté partout, dans les îles visitées, le rôle important joué par d'autres animaux dans la perforation et la dissolution des calcaires côtiers : Éponges, Échinodermes, Mollusques, Vers, Crustacés, etc. Otter [1] a récemment fait une belle révision de l'ensemble des orga-

(*) Séance du 7 février 1955.

[1] *Great Barrier Reef Exped.*, Sc. Rep., 1, n° 12, 1937.

nismes attaquant les calcaires dans les régions de récifs coralliens. Des Algues cyanophycées perforantes, *Hyella* sp. et *Ostreobium* sp. attaquent et « carient » la couche superficielle d'étendues considérables de calcaires de la plate-forme côtière.

Mais si le résultat de l'activité totale de tous les organismes précédents est impressionnant, il n'en est pas moins vrai que l'action de chacun est localisée, par ses exigences concernant ses conditions de vie. Il est deux agents, au contraire, dont la dispersion dans les îles coralliennes, est presque universelle. Leur activité non soupçonnée jusqu'alors, atteint en vérité des dimensions extraordinaires. On peut assurer qu'ils constituent les éléments fondamentaux de la dissolution du calcaire sous-marin dans les régions coralliennes du globe. Ce sont les *Porolithon* (Algues calcaires, appelées à tort Lithothamniées).

La formation appelée « trottoir ou crête à Lithothamniées », constituée fondamentalement par des *Porolithon* et pouvant atteindre, comme on sait, des dimensions très importantes, a surtout attiré l'attention. Mais aussi bien jusqu'à 5-8 m de profondeur (²), que sur toute la plate-forme côtière d'abrasion, les *Porolithon* recouvrent le sol d'une mince pellicule, comme d'un « linceul ». Or l'examen attentif de Coraux vivants, ou morts, démontre d'une façon absolument certaine que ces Algues calcaires dissolvent le calcaire sur lequel elles se développent. Ce sont les plus grands ennemis des Coraux. A la loupe binoculaire on peut observer l'effet de destruction progressive des éléments coralliens encroûtés par *Porolithon onkodes*. Un petit bloc d'Astreide m'a paru en être la plus belle démonstration. Il se présente comme un pseudo-atoll, avec une couronne de calices (vivants au moment de la récolte) et une dépression au centre. Cette dernière est tapissée d'une couche appréciable de *Porolithon onkodes*, épaissi par endroits en mamelons. Cette dépression comporte aussi, encroûtés, des tubes de petits *Vermetus*. L'Algue calcaire ne se fixe jamais sur du Corail vivant. Mais si elle y trouve le moindre support : calice mort par suite d'ensablement, tube de Vermet ou coquille de tout autre Mollusque, l'Algue s'y installe puis s'étale. Comme on peut le voir sur les bords internes de la couronne, le feuillet marginal de l'Algue recouvre progressivement les calices vivants, les « étouffe ». Lorsque ces derniers sont débarrassés de leur substance vivante, l'Algue dissout progressivement les septes des calices, jusqu'à leur disparition totale. On peut voir, sur tout le pourtour du bord interne de cette couronne, de nombreux calices présentant tous les stades d'attaque et de dissolution du squelette du Corail. Des observations du même ordre peuvent être faites sur un

(²) Les Algues calcaires vivent beaucoup plus bas, mais on ne sait encore rien de leur activité au-dessous de cette zone.

échantillon de *Fungia* de Tahiti ainsi que sur d'innombrables branches d'*Acropora* de toutes origines.

Sans aucun doute possible l'aspect déchiqueté, en lapiaz, de la plate-forme d'abrasion côtière, est l'œuvre de cette Algue calcaire : cuvettes plus ou moins profondes, et pointes aiguës proéminentes les séparant. Depuis les toutes petites cupules où l'on voit une colonie naissante avec de très petits mamelons blancs reproducteurs, donnant l'impression que le sol est couvert « d'ulcères » qui rongent la pierre, jusqu'aux larges cuvettes ou mares, aux bordures abruptes encroûtées de grosses masses mamelonnées de *Porolithon*, il existe tous les intermédiaires. Dans le Sud d'Hikueru, c'est *Porolithon craspedium*, rouge saumon, semi-branchu, qui domine. Il fait des cuvettes étroites et profondes (50 sur 20-25 cm) qu'il remplit; le tout s'effondrant sous le poids du corps. Dans l'ensemble la plate-forme est plus déchiquetée par cette espèce que par la première.

Dans les grandes cuvettes ou mares de la plate-forme, le développement de *Porolithon onkodes*, en masses isolées, proéminentes, donne l'image réduite du bord extérieur, en dents de scie, de la plate-forme. Kuenen ([3]) avait déjà soupçonné le rôle des « Lithothamniées » dans la construction de cette bordure. Dans cette zone, cette Algue construit, mais en détruisant le substratum et son développement normal produit les éperons. Les parois des « fjords » entre ces éperons, comme j'ai pu le voir en plongeant, sont recouvertes d'une mince couche de cette Algue qui les « rongent ». Les Coraux en sont absents !

PHYSIOLOGIE. — *Relation entre l'influence des antibiotiques sur la croissance du Porc et l'inhibition des désaminases de la flore intestinale.* Note (*) de MM. **Maurice Michel** et **André Charles François**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La désamination de l'arginine et de la citrulline par la flore intestinale du Porc est inhibée par certains antibiotiques. Pour chacun d'entre eux, il existe une relation directe entre le taux d'inhibition des désaminases et le taux de stimulation de la croissance du Porc.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que la pénicilline et l'auréomycine inhibent la libération d'ammoniac provoquée par la flore intestinale du Porc agissant soit sur un bouillon viande-foie, soit sur des acides aminés purs. On sait que différents antibiotiques sont capables de stimuler

([3]) *The Snellius-Exp.*, 5, Geol. results, Part 2, 1933.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 124.

dans certaines conditions la croissance des animaux. Nous avons cherché à établir une relation entre le pouvoir de croissance des différents antibiotiques et leur aptitude à inhiber les désaminases de la flore intestinale. Dans ce but, nous avons étudié l'influence d'une série d'antibiotiques sur la désamination de l'arginine et de la citrulline *in vitro*. Rappelons que pour Hills (²) les espèces qui désaminent l'arginine seraient pathogènes.

La technique expérimentale utilisée est identique à celle décrite antérieurement (¹). La flore est isolée par centrifugation fractionnée du contenu cœcal de porcs recevant un régime témoin. Elle agit en culture non proliférante sur le substrat additionné ou non d'antibiotiques. L'étude cinétique de la libération d'ammoniac est consignée dans le tableau ci-dessous.

	% de libération d'ammoniac.					
	Arginine.			Citrulline.		
	18 h.	42 h.	66 h.	18 h.	42 h.	66 h.
Terramycine	9,8	19,6	39,1	2,5	3,6	21,2
Auréomycine	9,9	25,0	50,0	3,5	11,1	14,9
Pénicilline	17,8	53,6	77,0	5,7	32,8	62,4
Streptomycine	23,0	60,4	90,0	8,1	39,0	79,0
Bacitracine	17,4	62,2	71,0	5,4	14,3	29,4
Chloramphénicol	48,0	93,6	89,0	12,5	45,0	83,0
Témoin	52,5	94,0	87,0	10,8	47,7	81,6

Au cours d'essais successifs, nous avons vérifié que le chloramphénicol n'inhibe pratiquement jamais l'ammoniogénèse, et que l'auréomycine exerce au contraire une action inhibitrice très forte et très constante. Il nous a été possible de comparer le taux d'inhibition propre à chacun des antibiotiques à l'indice de croissance correspondant établi par Braude, Wallace et Cunha (³) et qui résulte de la compilation d'un nombre élevé d'expériences.

Si au régime de base correspond l'indice 100, les différents antibiotiques sont caractérisés par les indices suivants : auréomycine, 135,9; terramycine, 123,7; streptomycine, 115,2; pénicilline, 110,6; bacitracine, 109,0; chloramphénicol, 105,5. La figure ci-après montre qu'il existe une liaison entre l'indice de croissance et l'aptitude de chacun des antibiotiques à inhiber l'ammoniogénèse à partir de l'arginine.

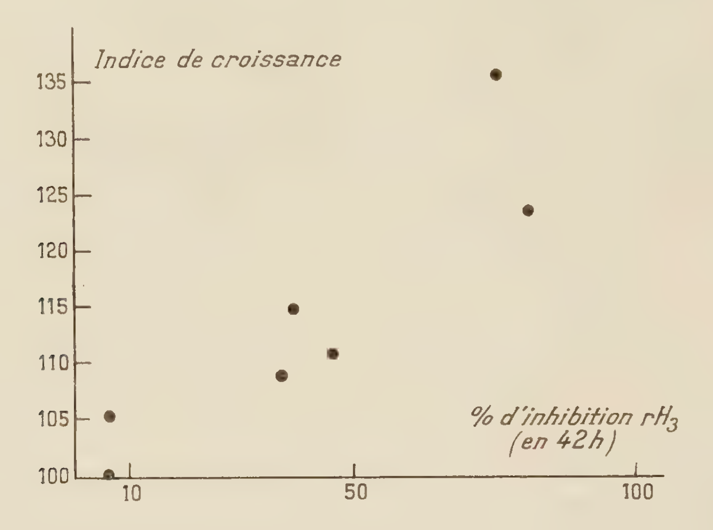
Ainsi, l'un des mécanismes d'action des antibiotiques sur la croissance résulterait de l'inhibition des désaminases, sans qu'il soit possible de décider actuellement si la modification porte sur l'équilibre de la flore ou bien sur ses propriétés enzymatiques.

L'action favorable des antibiotiques sur la croissance est-elle directement

(²) *Bioch. J.*, 34, 1940, p. 1057.

(³) *Antibiotics and Chemotherapy*, 3, 1953, p. 271.

liée à ce phénomène? Dans ce cas, les antibiotiques actifs permettraient d'éviter une toxicose chronique due à l'ammoniac; l'hypothèse de la suppression d'une toxicose par des antibiotiques permet de rendre compte de l'absence de lésions



hépatiques et rénales chez les animaux traités. Mais la réduction de la libération d'ammoniac pourrait n'être qu'un aspect du mécanisme de l'action des antibiotiques. Toutefois, elle permettrait de rendre compte de la diminution des besoins azotés constatés généralement chez les porcs qui reçoivent des antibiotiques. L'influence de l'ammoniogénèse sur la croissance devra être vérifiée *in-vivo*.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Formation d'un cône épidermique supportant le cordon mammaire chez des fœtus de Souris traités par une hormone œstrogène.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** et Mme **Albert Raynaud** (née **Jeanne Chaulin-Servinière**), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez des fœtus de Souris traités par une hormone œstrogène, il s'est formé, dans l'axe du mamelon, un cône épidermique bien développé, supportant à sa base, le cordon mammaire; la disposition générale de ces ébauches rappelle celle de certains stades fœtaux de la mamelle d'autres espèces (Ruminants).

Les hormones œstrogènes, injectées directement à l'embryon, ou à la Souris gravide, provoquent, chez les fœtus, de nombreuses malformations mammaires (1) et parfois une transformation du plan spécifique d'organisation de cette glande (2). Nous apportons ici la description d'une nouvelle

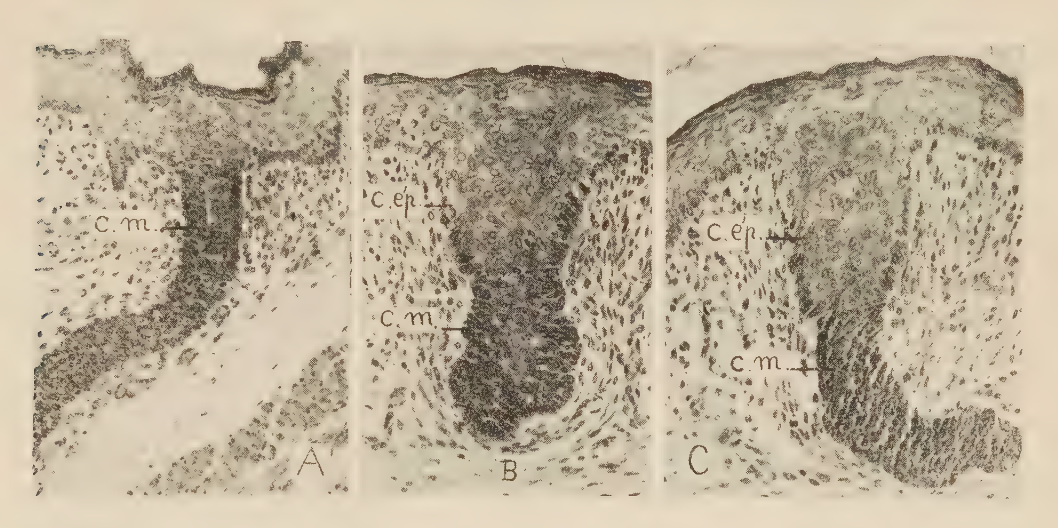
---

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) A. Raynaud et J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 963.

(2) A. Raynaud et J. Raynaud, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 191.

transformation du mode de morphogénèse de l'ébauche, provoquée par les œstrogènes et qui, bien que moins accentuée que les précédentes, conduit cependant à une disposition particulière de l'ébauche mammaire.



Sections histologiques (G = 142) d'ébauches mammaires (2e paire pectorale) de fœtus ♀ de Souris âgés de 18 jours : *A*, fœtus témoin (1/10 cm³ d'huile d'olive injecté à la mère, le jour 13 de la gestation); *B* et *C*, fœtus provenant d'une mère ayant reçu 450 γ de dipropionate d'œstradiol au jour 13 de la gestation (*c. ép.*, cône épidermique; *c. m.* cordon mammaire).

Rappelons d'abord que chez le fœtus normal de Souris, le bourgeon mammaire, encastré par sa base dans l'épiderme jusqu'au stade de 14 jours, est ensuite relié à l'épiderme par un col étroit, formé de cellules épidermiques; une dépression de l'épiderme, puis une fissure dans l'axe du col, apparaissent au stade de 16 jours et le col s'ouvre bientôt largement à l'extérieur (stade de 17 jours), donnant l'aspect d'une simple dépression cutanée; à ce stade, la base du bourgeon mammaire est au contact des assises internes de l'épiderme, le col épidermique a disparu. Chez les fœtus femelles, à terme, normaux ou témoins, la base du cordon mammaire est insérée directement dans l'épiderme, au centre de l'aire mammaire (photographie A).

Sous l'effet des hormones œstrogènes, les ébauches mammaires présentent, chez certains fœtus, une modification intéressante de ce mode de morphogénèse; chez des fœtus femelles âgés de 18 jours, provenant de Souris gravides ayant reçu une injection de 200 à 500 γ de dipropionate d'œstradiol [hormone purissime F 103-106° (bloc) et $[\alpha]_D + 35°$ (dioxane), en solution dans l'huile d'olive] au stade de 13 jours, et aussi chez des fœtus ♂ et ♀ ayant reçu, à 13 jours, une injection directe de 40 à 100 γ de cette hormone, certaines ébauches mammaires présentent la structure suivante (photographies B et C) : dans l'axe du mamelon, on trouve d'abord

un cordon cellulaire épidermique, large, à la base duquel est fixé le cordon mammaire proprement dit; la partie épidermique présente la forme d'un cône enfoncé assez profondément à l'intérieur du mamelon; la hauteur du cône atteint 150 à 200 μ et son diamètre à sa base, 120 à 170 μ; ses parois sont bordées de cellules à noyau assez fortement coloré; sa partie centrale est constituée de cellules éosinophiles, à gros noyau clair, semblables aux cellules de l'épiderme voisin et bien différentes des cellules basophiles du cordon mammaire sous-jacent; en outre, il n'y a pas d'invagination épidermique mamelonnaire autour de l'ébauche mammaire. Une telle organisation s'observe surtout au niveau de la deuxième paire d'ébauches pectorales des fœtus traités.

Ainsi, à la place du col épidermique étroit, d'existence temporaire chez le fœtus normal de Souris, il s'est formé, sous l'influence de l'hormone œstrogène, un cône épidermique large, profondément enfoncé dans un mamelon saillant et bien développé chez le fœtus à terme. Une telle disposition est intéressante car elle se rapproche beaucoup de l'organisation que présentent, à certains stades fœtaux, les ébauches mammaires à un seul cordon primaire, d'autres Mammifères et en particulier celles des Ruminants. Curtis ([3]) a insisté sur la formation d'un cône épidermique chez les fœtus de Bœuf et de Vache de 14 à 15 cm; bien que leurs cônes épidermiques n'aient peut-être pas tout à fait la même constitution, ces ébauches et celles des fœtus de Souris traités, présentent dans leurs grandes lignes, une structure semblable : un cône épidermique, enfoncé dans un mamelon, supporte le bourgeon ou le cordon mammaire.

Ces similitudes de disposition peuvent ne correspondre qu'à une convergence de forme; nous ignorons en effet, si le cône épidermique se forme de la même manière chez ces espèces : chez les fœtus de Bœuf, il dériverait entièrement d'une invagination de l'épiderme ([3]); chez les fœtus de Souris, il est possible que des cellules du bourgeon mammaire, ayant subi une transformation épidermique sous l'effet œstrogène, aient participé à sa constitution. Cependant ces similitudes d'organisation générale, conduisent à se demander si la disposition observée à ce stade fœtal, chez ces Ruminants, ne relèverait pas de l'action précoce, sur l'ébauche mammaire, d'une faible quantité d'hormone œstrogène; le soulèvement fœtal du mamelon chez ces espèces, la présence d'œstrogène dans le liquide amniotique de la Vache, sont en faveur de cette conception. Ainsi, certaines différences dans le plan d'organisation générale de certains stades fœtaux de la mamelle de diverses espèces, pourraient s'interpréter, si notre hypothèse est exacte, sur la base de différences hormonales intra-utérines.

([3]) F. Curtis, *Rev. Biol. du Nord de la France*, 2, 1889, p. 1.

PHYSICOCHIMIE CELLULAIRE — *Proportion de l'eau liée non solvante dans la cellule de levure.* Note de M. A. **Bernard Lindenberg** et Mlle **Simone Zuili**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Précisions sur le pouvoir solvant de l'eau cellulaire pour les non électrolytes en fonction de leur polarité diélectrique dans l'eau. Cette fonction révèle que 9 % de l'eau intracellulaire de la levure de boulangerie est non solvante ou imperméable aux molécules diffusibles, indépendamment de leur solubilité différentielle dans la fraction solvante de l'eau cellulaire.

Dans une Note antérieure (1), nous avons montré que le logarithme du *coefficient de répartition* R des non électrolytes diffusibles entre l'eau intracellulaire et l'eau extracellulaire de levure de boulangerie variait linéairement avec l'incrément diélectrique molaire $\delta = (D - Do)/C$, C étant la concentration du soluté en mol/l, D la constante diélectrique de la solution et Do celle de l'eau pure (25° C).

Des expériences répétées avec un plus grand nombre de perméants nous ont permis de préciser les données numériques de la relation générale : $\text{Log}\, R = r.\delta$ — constante.

Notons que dans le tableau qui suit, les valeurs expérimentales de R des substances liposolubles, du phénol en particulier, sont corrigées pour tenir compte de la fraction solubilisée dans les constituants non aqueux de la cellule de levure. Cette correction se fait en divisant R par $(1 + k)$, k étant le coefficient de partage milieu non aqueux/milieu aqueux du perméant à l'intérieur de la cellule. En se fondant sur les données de partage du phénol, nous admettons ici, à titre d'hypothèse, une valeur de k égale au coefficient de partage K du perméant dans le système *Huile* : *Eau* que multiplie $0{,}3 (k = 0{,}3.K)$, hypothèse qui semble se vérifier avec d'autres perméants liposolubles.

Remarquons d'abord qu'à polarité molaire δ égale dans l'eau, la susceptibilité au relargage dans le milieu aqueux cellulaire, représentée par le facteur r, est la plus faible pour les substances à fonction amide (et le dioxane), groupées en tête du tableau ; r est 1,5 fois plus grand pour les alcools mono-, di- et tri-hydroxylés, et le phénol ; 2 fois plus grand pour l'acétone et 2,5 fois pour la thiourée et la sulfanilamide.

Pour ces dernières deux amides soufrées, et pour l'urée, l'effet de relargage se mue en un effet de solubilisation $(R > 1)$ en raison de leurs incréments diélectriques positifs dans l'eau. Ces corps, plus polaires que l'eau, pénètrent et sortent de la cellule par simple diffusion physique, de sorte qu'on est en droit d'affirmer que *l'accumulation cellulaire de ces substances se fait de manière passive, sans dépense spéciale d'énergie métabolique.*

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2573.

	δ.	R théorie.	R expérience :		(1+k) =	R corrigé pour la liposolubilité.
			$\text{Log}\,R = 0{,}017\,\delta - 0{,}04$.			
Urée	+2,7	1,015	1,02		–	–
Formamide	+0,5	0,93	0,93		–	–
Acétamide	–0,8	0,883	0,88		–	–
Uréthanne	–4,3	0,77	0,80	:	1,036 =	0,77
Dioxane	–8,0	0,665	0,715	:	1,075 =	0,665
			$\text{Log}\,R = 0{,}0255\,\delta - 0{,}04$.			
Méthanol	–1,4	0,84	0,845		–	–
Glycol	–1,8	0,823	0,825		–	–
Glycérol	–2,6	0,783	0,78		–	–
Éthanol	–2,6	0,783	0,79	:	1,01 =	0,783
Isopropanol	–4,3	0,71	0,725	:	1,02 =	0,71
Triméthylcarbinol	–6,3	0,63	0,675	:	1,06 =	0,637
Phénol (²)	–6,6	0,62	1,765	:	2,80 =	0,63
			$\text{Log}\,R = 0{,}034\,\delta - 0{,}04$.			
Acétone	–3,2	0,71	0,73	:	1,04 =	0,70
			$\text{Log}\,R = 0{,}0425\,\delta - 0{,}04$.			
Thiourée	+4,0	1,35	1,35		–	–
Sulfanilamide (²)	+6,3	1,69	1,70	:	1,01 =	1,683

Précisons à présent la signification du paramètre négatif (—0,04) (dans la relation $\text{Log}\,R = r.\delta - 0{,}04$) qui demeure constant quelle que soit la fonction chimique du soluté diffusible. Cette relation peut encore s'écrire :

$$r.\delta = \text{Log}\,R + 0{,}04 = \text{Log}\,R - \text{Log}\,0{,}912 = \text{Log}\,(R/0{,}912).$$

Il apparaît ainsi que la *solubilité différentielle* des non-électrolytes dans le milieu aqueux cellulaire-fonction de leur polarité molaire dans l'eau est exprimée par le quotient R/0,91, le nombre 0,91 indiquant la fraction de l'eau solvante contenue dans une unité de masse d'eau intra-cellulaire de la levure, globalement déterminée par la méthode combinée de dessiccation et de dilution au chlorure de sodium (³).

Autrement dit, 9 % *de l'eau intracellulaire de la levure de boulangerie est non-solvante ou imperméable aux non-électrolytes diffusibles*, indépendamment de leur solubilité particulière dans la fraction solvante de l'eau cellulaire.

Étant donné que 1 g de cellules de levure contient 0,66 g d'eau intracellulaire, il s'en suit que 0,66.0,088 = 0,058 g d'eau non-solvante correspond

(²) Résultats obtenus en collaboration avec Mlle M. Massin.

(³) A. B. Lindenberg, Mlle M. Astoin et R. Guillemet, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 774.

à 0,34 g de matière sèche, soit 0 g 17/g. Un résultat du même ordre de grandeur a été obtenu par Baruch et Low (4) à l'aide des mesures de constante diélectrique effectuées sur des suspensions de levure de boulangerie de différente teneur en eau.

D'autre part, Buchanan et coll. (5), à l'aide des mesures diélectriques également, ont établi que 1 g de protéine en solution liait entre 0,3 g et 0,4 g d'eau, ce qui concorde bien avec notre résultat, le taux protéique de la matière sèche de la levure de boulangerie oscillant autour de 50 % (0,17 : 0,5 = 0,34).

Disons enfin que nos résultats précisent, en la généralisant, la notion de « l'eau imperméable à l'alcool parce que liée aux protéines » énoncée par M. Nicloux dès 1934 (6).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution chimique du phtiocérol* (1). Note de Mme **Hélène Demarteau-Ginsburg** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous proposons pour le phtiocérol, comme hypothèse de travail, la formule II.

Le phtiocérol, $C_{35}H_{72}O_3$, F 73-74°, $[\alpha]_D$ — 4°,8, isolé par F. H. Stodola et R. J. Anderson (2) et par R. E. Reeves et R. J. Anderson (3) des lipides de souches humaines et bovines de *Mycobacterium tuberculosis* possède deux hydroxyles et un méthoxyle. Ställberg-Stenhagen et Stenhagen (4) ont montré que le phtiocérane, obtenu par L. G. Ginger et R. J. Anderson (5) par traitement du phtiocérol par IH est le méthyl-4 tritriacontane. Le phtiocérane étant racémique, les auteurs suédois (4) ont conclu que l'un des groupements fonctionnels (OH ou OCH_3) du phtiocérol est attaché à l'atome de carbone 4, porteur du groupe méthyle, ou en α de celui-ci.

Après avoir montré que le phtiocérol est généralement accompagné de trois

---

(4) *Bull. Res. Council Israel*, 3, 1953, p. 31.

(5) *Proc. Roy. Soc. London*, A 213, 1952, p. 379.

(6) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 16, 1934, p. 822.

(1) 32e communication sur les constituants des Mycobactéries; 31e communication : *voir* J. Asselineau et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, (sous presse).

(2) *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 467.

(3) *J. Biol. Chem.*, 119, 1937, p. 535.

(4) S. Ställberg-Stenhagen et E. Stenhagen, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 383; 183, 1950, p. 223; S. Ställberg-Stenhagen, E. Stenhagen, N. Sheppard, G. B. B. M. Sutherland et A. Walsh, *Nature*, 160, 1947, p. 580.

(5) *J. Biol. Chem.*, 157, 1945, p. 213.

autres substances apparentées ([6]) nous avons entrepris l'étude de sa structure.

D'après J. A. Hall et H. Polgar ([7]) le phtiocérol serait oxydable par l'acide periodique et contiendrait un groupement glycol 1,2. Ces auteurs ont aussi oxydé le phtiocérol par CrO_3 et ensuite par l'acide peracétique et ont isolé l'acide *n*-tétracosanoïque et un acide méthoxylé $C_{11}H_{22}O_3$. Ils proposent pour le phtiocérol la formule (1), où la position du méthoxyle est déduite des travaux de Ställberg-Stenhagen et Stenhagen ([4]).

La Note de Hall et Polgar ([7]) nous incite à publier nos résultats quoique encore incomplets.

Groupement glycol. — Dans nos essais le phtiocérol s'est avéré résistant à l'oxydation par l'acide periodique ([8]) et par le tétracétate de plomb, à 70°, pendant 1 h. Les acides aleuritique (trihydroxy-8,9,15 palmitique) et dihydroxy-11,12 béhénique, traités dans les mêmes conditions ont consommé plus de 70 % de la quantité théorique d'oxydant. Nous en concluons que notre échantillon de phtiocérol *ne contient pas de groupement glycol*-1.2.

En traitant le phtiocérol avec l'acétone en présence d'une trace d'acide *p*-toluène-sulfonique, nous avons obtenu un *dérivé acétonyle*, $C_{38}H_{76}O_3$, F 35° (calculé : 78,55 % C, 13,19 % H; trouvé : 78,63 % C, 13,21 % H) dont le spectre infrarouge ne montre pas de bandes OH. Hall et Polgar ([7]) ont d'autre part obtenu un dérivé benzylidényle, F 34-38°. En l'absence d'un groupement glycol-1.2, la formation de ces deux dérivés est un indice pour la présence d'un groupement glycol-1.3 ([9]).

Groupement méthoxyle. — En traitant le phtiocérol à l'ébullition par l'anhydride acétique en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, nous avons obtenu un *triol*, $C_{34}H_{70}O_3$, F 75° (calculé 77,50 % C, 13,39 % H; trouvé : 77,50 % C, 13,34 % H; 0 % OCH_3) et un *ène-diol*, $C_{34}H_{68}O_2$, F 72° (calculé 80,24 % C, 13,47 % H; trouvé : 79,97 % C, 13,40 % OCH_3) ([8]).

Après ozonisation de l'ène-diol nous avons obtenu une partie volatile donnant une 2.4-dinitrophénylhydrazone, F 144°, qui ne donne pas de dépression de point de fusion, en mélange avec la 2,4-dinitrophénylhydrazone de la *méthylpropylcétone*. Cet essai prouve la présence du groupement

$$-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=C-CH_2-CH_2-CH_3$$

dans l'ène-diol et donne en même temps une

([6]) H. Demarteau-Ginsburg, A. Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, **12**, 1953, p. 587.

([7]) *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1293.

([8]) Ces essais ont déjà été mentionnés dans la revue de J. Asselineau et E. Lederer, *Progrès dans la chimie des substances naturelles*, **10**, 1953, p. 170. (*Voir* en particulier p. 178.)

([9]) Un groupement glycol 1,4 n'est pas exclu mais paraît moins probable.

nouvelle preuve expérimentale de la position du groupement méthyle du phtiocérol sur le carbone 4 (4).

Deux possibilités sont à envisager pour la position du méthoxyle : fixation sur les carbones 4 ou 5. L'absence d'aldéhyde ou d'acide propionique dans les produits d'ozonisation de l'éne-diol et la formation du triol $C_{34}H_{70}O_3$, F 75°, par déméthylation du phtiocérol nous semblent plutôt en faveur de la position du méthoxyle sur le carbone 5.

Position du groupement glycol. — L'oxydation chromique du phtiocérol nous a donné l'*acide tétracosanoïque* normal (F 76°; P. M. calculé 368; trouvé par titrage 376) que Mme S. Barbezat a identifié par son spectre de diffraction des rayons X (10). Ceci confirme les résultats de Hall et Polgar (7).

Nous envisageons actuellement, comme hypothèse de travail, la formule (II) pour le phtiocérol.

$$\text{(I)}\qquad CH_3-(CH_2)_{22}-\underset{\displaystyle OH}{CH}-\underset{\displaystyle OH}{CH}-(CH_2)_4-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OCH_3}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$\text{(II)}\qquad CH_3-(CH_2)_{22}-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{CH}-(CH_2)_2-\underset{5}{\overset{\displaystyle OCH_3}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3 \atop 4}{CH}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{CH_2}-\underset{1}{CH_3}$$

SÉROLOGIE. — *Variations du nombre des groupes fonctionnels libres, au cours de la dénaturation du sérum sanguin par la chaleur.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Liliane Catinot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action progressive de la chaleur sur le sérum sanguin entraîne successivement : de 45° à 52°,5, la diminution du nombre des groupes fonctionnels (phase de condensation); de 52°,5 à 57°,5, l'augmentation de ces groupes (phase d'hydratation); de 57°,5 à 67°,5, leur diminution brutale (phase de gélification).

Au cours de la dénaturation du sérum consécutive à l'action progressive de la chaleur, les courbes de titrage mettent en évidence des variations importantes dans le nombre des groupes fonctionnels (acides et basiques) qui sont répartis, à l'état libre, sur la périphérie des protéides sériques.

On sait que, pour un protéide pur, la connaissance simultanée du poids

(10) Cet acide est accompagné d'une faible quantité d'acide eicosanoïque.

(*) Séance du 7 février 1955.

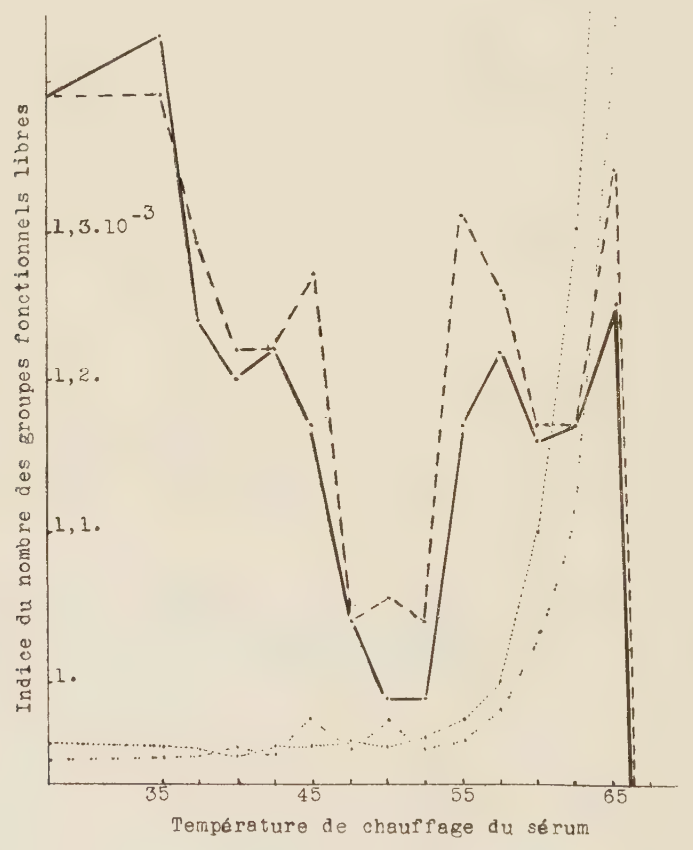
moléculaire (PM) d'une part et des poids équivalents [1] acide (pe_A) et basique (pe_B) d'autre part permet de calculer le nombre n_A des groupes acides et celui n_B des groupes basiques :

$$n_A = \frac{PM}{pe_A}, \qquad n_B = \frac{PM}{pe_B}.$$

Dans le cas du sérum qui est constitué par une association de protéides de constitutions et de poids moléculaires différents, le poids moléculaire du complexe peut être représenté par $\Sigma n.PM$ et les formules précédentes deviennent :

$$n_A = \frac{1}{pe_A}\Sigma n.PM, \qquad n_B = \frac{1}{pe_B}\Sigma n.PM.$$

Si, au cours de la dénaturation, l'expression $\sum n.PM$ reste constante, on



Variations de l'indice du nombre des groupes fonctionnels libres au cours de la dénaturation du sérum par la chaleur : ——— indice du nombre des groupes fonctionnels basiques libres, ------- indice du nombre des groupes fonctionnels acides libres. Le graphique comporte les variations simultanées de la viscosité .... et de la densité optique .. ..

---

[1] Rappelons que le poids équivalent acide est le poids du protéide susceptible de se combiner à 1000 cm³ de NaOH N— et réciproquement pour le poids équivalent basique.

aura une idée suffisante de l'évolution du nombre des groupes fonctionnels libres en considérant les variations des facteurs caractéristiques $(1/pe_A)$ et $(1/pe_B)$. Ces facteurs définissent *les « indices » du nombre des groupes fonctionnels libres* et peuvent être mesurés avec la précision de 3,8 % par la méthode conductimétrique ([2]).

La courbe qui représente les variations de ces indices au cours du chauffage du sérum ([3]) apporte, sur la dénaturation, les renseignements suivants :

1° L'association des protéides sériques constitue un système dont l'équilibre est extrêmement sensible à l'action de la chaleur.

2° Après le chauffage mentionné pour chaque point de la courbe, le sérum a dû être conservé pendant plusieurs jours à la glacière avant que l'ensemble des titrages soit effectué. La courbe montre que chacune des modifications de l'équilibre, consécutive à l'action d'une chaleur définie, est restée irréversible. Mais l'action d'une température plus élevée modifie à nouveau cet équilibre.

3° Il est remarquable d'observer le parallélisme presque parfait entre les courbes acide et basique. Cette concordance permet de considérer que chacune de ces variations de l'équilibre intéresse simultanément un nombre égal de groupes acides et de groupes basiques. Ces variations de l'équilibre du système protéique résultent ainsi de réactions de condensation ou d'hydrolyse telles que

$$\mathrm{COOH} + \mathrm{NH_2} \rightleftarrows \underset{(\mathrm{H_2O})}{\mathrm{CO}-\mathrm{NH}}.$$

4° La courbe présente trois phases principales : *a.* entre 42°,5 et 52°,5, une diminution importante (28,76 % pour les groupes acides et 26,05 % pour les groupes basiques) qui atteint son maximum entre 50° et 52°,5. C'est la phase de condensation, au cours de laquelle le complément disparaît; *b.* une augmentation entre 52°,5 et 57°,5, pouvant correspondre à des modifications de structure. C'est la phase d'hydratation; *c.* une nouvelle diminution brutale entre 57°,5 et 67°,5. C'est la phase de gélification, phase au cours de laquelle apparaissent l'opalescence (appréciée par l'augmentation de la densité optique), la formation d'agrégats ([4]) et l'augmentation de la viscosité (courbe), déjà signalée par P. Lecomte du Nouÿ ([5]).

5° Il en résulte, pour chaque point de la courbe, une modification de l'antigénicité puisque cette dernière résulte autant du nombre des groupes fonctionnels libres que de leurs dispositions spatiales.

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 183.

([3]) Le sérum (cheval) est chauffé, en ampoules scellées, pendant 15 mn à la température indiquée par la courbe.

([4]) M. Joly et E. Barbu, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **31**, 1949, p. 1642.

([5]) *Ann. Inst. Pasteur*, **42**, 1928, p. 742.

IMMUNOLOGIE. — *Action de la composition du milieu en cations sur la conservation du complément.* Note de M. **Roger Laporte**, Mme **Lucienne Hardré de Looze** et M. **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des cations, à dose infinitésimale, modifient la conservation à 37° de l'activité complémentaire des sérums dilués. Certains accélèrent la destruction, tel le cuivre souvent présent dans l'eau distillée ; d'autres sont sans action nette au dessous d'une certaine concentration. Seuls les ions Ca^{++} ont une action protectrice considérable dont l'effet peut même être partiellement rétroactif.

On sait que l'activité complémentaire des sérums est particulièrement instable; même à la température de 37° elle s'atténue rapidement lorsque le sérum est fortement dilué. Or, dans des techniques très utilisées, telle celle de Kolmer, le titrage du complément comporte un séjour à 37° avant l'addition des globules sensibilisés. Pendant cette incubation, il disparaît une proportion importante et variable du complément apporté par le sérum de cobaye, ce qui ôte à peu près toute précision au titrage.

Pour évaluer quantitativement la baisse progressive d'activité du complément dilué maintenu à 37°, nous déterminons par mesures photométriques la courbe d'hémolyse, représentation graphique de l'équation de von Krog qui relie la concentration du complément actif au pourcentage de lyse des globules sensibilisés ([1]). En portant les points de cette courbe sur du papier log.-probits on obtient une droite qui permet très facilement de calculer en s'y reportant après des temps échelonnés de séjours à 37°, la concentration en complément resté actif dans une dilution de sérum de cobaye. L'étude de nombreux échantillons nous a montré, qu'en règle générale, il existe une relation linéaire entre le logarithme de la concentration du complément resté actif et le temps de séjour préalable à 37°, au moins tant que la destruction du complément n'est pas trop avancée. On peut donc très simplement exprimer par un seul nombre : durée de la demi-vie du complément dilué, son degré de destruction à 37°.

En eau physiologique de base préparée avec de l'eau deux fois distillée dans un appareil en pyrex, du ClNa pour analyses, et tamponnée à pH 7,3 avec du véronal ([2]), la verrerie utilisée ayant été minutieusement nettoyée, on observe que la demi-vie, à 37°, du complément contenu dans une dilution à 1/300e de sérum frais de cobaye varie suivant les échantillons (chiffres

---

([1]) La technique que nous utilisons a été décrite par P. Roulier, *Thèse de pharmacie*, Montpellier, 1951. L'emploi du papier log-probits a été préconisé par P. Bonét-Maury et J. Chouteau, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 614.

([2]) Les résultats sont plus réguliers en eau tamponnée (M. Mayer, A. Osler, O. Bier et M. Heidelberger, *J. Exp. Med.*, 84, 1946, p. 614) mais l'inactivation progressive du complément n'est pas sensiblement modifiée.

extrêmes observés : 40 et 120 mn). En outre, pour un même sérum la demi-vie varie si la composition de l'eau physiologique est modifiée, tout spécialement si l'on y ajoute des traces infinitésimales de différents cations. En règle générale tous accélèrent la destruction du complément lorsqu'une certaine concentration est atteinte. En deçà, et jusqu'à une limite inférieure, leur action varie. Les ions Mg^{++} qui augmentent considérablement l'activité hémolytique ([3]) ne modifient pas la durée de la conservation; par contre, les ions Ca^{++} l'augmentent d'une façon spectaculaire sans modifier l'activité hémolytique de base. A 37°, pour une dilution de sérum à 1/300e la demi-vie s'élève régulièrement aux alentours de 24 h et plus dans une eau physiologique contenant 5.10^{-5} M de Cl_2Ca; si l'on élève la concentration en ions Ca^{++}, l'effet protecteur ne change pas jusqu'à ce quelle devienne environ 20 fois plus grande, puis il baisse lentement et s'inverse si la concentration continue à augmenter. Limite inférieure d'action sensible : 5.10^{-6} M.

L'action du calcium explique d'autre part pourquoi, entre certaines limites, la baisse à 37° de l'activité complémentaire d'un sérum est d'autant plus marquée qu'il est plus dilué (exemple d'une expérience : demi-vie d'un sérum dilué à 1/300e : 90 mn, à 1/150e : 168 mn, à 1/75e : 180 mn, à 1/37e : même temps). Le même phénomène se produit si le sérum frais très dilué est additionné de sérum inactivé par chauffage à 56°. Or, de nombreux essais nous ont montré que l'action protectrice des sérums inactivés disparaît si l'on élimine presque totalement le calcium qu'ils contiennent en le précipitant avec de l'oxalate de K, elle réapparaît par addition secondaire de Cl_2Ca à concentration convenable et paraît donc liée à la présence d'ions Ca^{++} dans les sérums.

Les ions Ca^{++} ont en outre un effet rétro actif, c'est-à-dire que si le Cl_2Ca est ajouté dans les tubes après le séjour à 37° une partie de l'activité du complément qui avait disparu réapparaît, montrant que l'inactivation est au moins partiellement réversible.

Nous avons étudié ensuite l'action d'autres cations : K^+, Li^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, Cu^{++}. K^+ protège très faiblement le complément; les sels de baryum, de strontium, de cobalt, de lithium ralentissent à peine l'inactivation lorsqu'ils sont extrêmement dilués (1.10^{-5} M) mais l'effet inverse est très vite atteint dès que la concentration s'élève; à l'opposé le zinc et le cuivre sont des accélérateurs puissants de la destruction et leur effet est encore très sensible à la concentration de 10^{-6} M de sulfate. L'action du cuivre doit retenir l'attention car il existe à l'état de traces non négligeables dans nombre d'eaux distillées provenant d'alambics en cuivre. Ces eaux détruisent rapidement à 37° le complément dilué et cette action n'est pas sensiblement modifiée

---

([3]) Concentration optima de Cl_2Mg : 5.10^{-4} ([2]), elle assure l'activité hémolytique maxima sans influencer la conservation.

par celle de sens inverse d'ions Ca^{++} qui ne peut se manifester en présence de cuivre. Par contre, l'action nocive de ce métal est inhibée par addition, à concentration moléculaire équivalente, de ferrocyanure de K, de cystéine et, dans une moindre mesure, d'histidine. Ces substances n'ont pas d'effet rétroactif.

En conclusion de ces expériences, on peut penser que certains protéides du complément existent dans le sérum à l'état de complexes stables avec les ions Ca^{++}; ces complexes se dissocient dans un milieu sans calcium ce qui entraîne une dénaturation progressive des protéides, partiellement réversible par apport ultérieur d'ions Ca^{++}. La dénaturation est activée par des ions antagonistes tels Cu^{++} et Zn^{++}. L'importance du rôle du calcium dans l'activité du complément est renforcée par les découvertes récentes qui établissent son intervention nécessaire pour la fixation des composants 1 et 4 sur les globules sensibilisés et les complexes antigène-anticorps ([4]).

MICROBIOLOGIE. — *Structure antigénique de deux variantes culturales spontanées de* Salmonella typhi. Note de MM. **André Jude**, **Léon Le Minor** et **Pierre Nicolle** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les variantes d'irisation bleue (Bl) et d'irisation jaune (J) de *S. typhi* présentent des différences quantitatives dans leur constitution antigénique. La variante J possède peu ou pas d'antigène flagellaire et moins d'antigène Vi que la variante Bl. La teneur en antigène O semble être identique pour les deux variantes.

Dans une Note antérieure ([2]), nous avons décrit deux variantes cultura les spontanées de *S. typhi :* les variantes Bl et J. Cette dernière, que nous considérons comme une forme de quiescence ou de résistance, diffère de la variante Bl par les modalités de son irisation, par la dimension de ses colonies et la longévité des bactéries. Nous avons étudié la constitution antigénique quantitative de ces deux variantes en utilisant la méthode des absorptions que nous avions antérieurement employée ([3]) et dont l'avantage est de donner des résultats plus précis et plus constants que ceux fournis par la technique des agglutinations. Les sérums qui ont servi à ces titrages ont été : un sérum spécifique O, un sérum spécifique H et un sérum Vi. Ce dernier était préparé avec une culture de la souche Ballerup cultivée à 18°. Chacun de ces sérums dont le taux-limite d'agglutination avait été déterminé pour des souches-test (O 901 pour le sérum O, Ty 2

([4]) L. Levine, M. Mayer et H. Rapp, *J. Immun.*, 73, 1954, p. 426, 435 et 443.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Glénat.

([2]) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 694.

([3]) P. Nicolle et A. Jude, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2313.

pour le sérum Vi et H 901 pour le sérum H) a été absorbé par des quantités mesurées de chacune des deux variantes. Après absorption, on a déterminé le nouveau taux-limite du sérum pour la souche-test. La différence entre les taux-limite d'agglutination du sérum non absorbé et du sérum absorbé permet d'établir un pourcentage d'absorption. Si, pour la même culture ayant servi pour l'absorption, on porte en ordonnée les pourcentages d'absorption et en abscisse, suivant une représentation logarithmique, les doses correspondantes d'antigènes utilisées, exprimées en millions de germes, on peut tracer une courbe d'absorption. Cette courbe est d'allure sigmoïde. Par construction graphique, on détermine approximativement la quantité de germes donnant une absorption de 50 %. C'est la dose efficace absorbante 50 (D. E. 50) qui diminue de moitié le taux-limite du sérum non absorbé pour la souche-test. Pour permettre les comparaisons, nous avons pris comme unité d'absorption O la valeur de D. E. 50 de O 901. Pour les antigènes H et Vi, les unités choisies correspondent aux D. E. 50 de H 901 et Ty 2. Nous avons adopté un indice d'absorption correspondant à D. E. 50 souche-test/D. E. 50 souche absorbante.

Quelques-uns de nos résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Souches.	Variantes.	Indices d'absorption. O.	Vi.	H.
54.1103	J	1,00	0,08	0,08
	Bl	1,00	0,80	0,50
54.1360	J	2,00	0,15	0,08
	Bl	2,00	0,70	0,70
54.815	J	0,90	0,20	0,10
	Bl	0,90	1,70	0,30
54.1196	J	0,30	0,20	0,50
	Bl	0,30	0,50	1,00
2718	J	1,00	0,20	0,00
	Bl	1,00	0,80	0,40
54.1696	J	0,90	0,06	0,00
	Bl	0,90	0,20	0,10

Ces résultats montrent que, s'il n'existe aucune différence appréciable dans la teneur en antigène somatique O entre les variantes Bl et J, ces deux formes contiennent des quantités inégales d'agglutinogènes H et Vi. La variante J possède très peu ou pas d'antigène flagellaire spécifique et également beaucoup moins d'antigène Vi que la variante Bl. Rappelons qu'en 1935, F. Kauffmann (1) avait signalé que les formes « naines » du bacille

(1) *Z. Hyg.*, 116, 1935, p. 617.

typhique n'étaient pas agglutinées par les sérums d et Vi. Cependant, cette perte ou cette diminution de l'antigène flagellaire pour la forme J, ainsi que la diminution de l'antigène Vi, ne sont pas définitives. Nous avons déjà signalé que la variante J n'était pas stable et que, repiquée à plusieurs reprises sur milieux de culture ordinaires, elle donnait naissance à la variante Bl. Cette variation J → Bl s'accompagne de la récupération des fonctions antigéniques, momentanément déficientes. Les résultats figurant au tableau II montrent les modifications qui surviennent dans la constitution antigénique de la variante J d'une souche de *S. typhi* au moment de l'isolement et après un certain nombre de repiquages sur gélose nutritive ordinaire : augmentation des antigènes Vi et H, et maintien de la même teneur en antigène O.

Tableau II.

Souche.	Variantes.	Nombre de repiquages.	Indices d'absorption. O.	Vi.	H.
54.1898	J	1	1,50	0,06	0,00
		2	1,50	0,06	0,00
		10	1,50	0,50	0,80
	Bl	1	1,50	0,80	0,90
		2	1,50	0,80	0,90
		10	1,50	0,80	0,90

A 16 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Antoine Giroud** est désigné pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale des sciences biologiques**, en remplacement de M. *Jacques Benoit*, précédemment désigné et empêché.

Sur la proposition de M. **Philibert Guinier**, l'Académie décide (¹) de transmettre au Gouvernement le vœu ci-dessous concernant la protection de la Forêt de Fontainebleau :

« L'Académie des sciences,

« sans s'immiscer dans la discussion des motifs d'ordre technique qui peuvent déterminer le choix de l'emplacement d'une École militaire,

« considérant l'intérêt qu'offre du point de vue scientifique le massif forestier de Fontainebleau, champ d'études exceptionnel pour les naturalistes, véritable sanctuaire naturel,

« considérant que cet intérêt scientifique ne peut être maintenu qu'à la condition d'éviter tout accroissement de la fréquentation humaine et du danger d'incendie,

« considérant que, à cet égard, toute circulation de troupes et de matériel, toute manœuvre auraient des conséquences désastreuses,

« émet le vœu qu'en aucun cas, aucune partie du massif boisé de Fontainebleau ne puisse être utilisé comme terrain de manœuvre »,

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

(¹) Comité secret du 7 février 1955.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1955

(*suite et fin*).

On the significance of Newtonian cosmology, by David Layzer. Extrait de *The astronomical Journal*. Vol. LIX, n° 7, 1954; 1 fasc. 26,5 cm.

Emission-Line profiles from expanding envelopes, by M. K. Vainu Bappu and D. H. Menzel. Extrait de *The astrophysical Journal*. Vol. CIX, n° 3, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Variable star notes american association of Variable Star observers, by Margaret W. Mayall. *R. A. S. C. Jour*. Vol. XLVII, n° 1; 1 fasc. 23 cm.

Nature. Vol. CLXXIII, 1954 : *Structure of organic crystal and molecule*, by Kathleen Lonsdale, and *Determination of Absolute configuration by Lane Photographs*, by H. Judith Grenville-Wells and Kathleen Lonsdale; 2 feuilles 21 cm.

The molecular configuration of the aliphatic Dibasic acid $C_4H_4O_6 2H_2O$, by P. Gupta, in *Journal of the american chemical Society*, 75, 1953; 1 feuille 27 cm.

La position des atomes de l'hydrogène dans la glace, par P. G. Owston, in *Journal de chimie physique*. T. L, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Acta Crystallographica*. Vol. VI, 1953 : *The multiple-film Technique : the Effect of Angle of Incidence on the Correlating factor*, by G. J. Bullen. Vol. VII, 1954 : *The crystal structure of* 1.3.5. *Triphenylbenzene*, by M. Shehata Farag. Vol. VII, 1954 : *Sign Determination in Crystal Structure analysis*, by K. Lonsdale and H. J. Grenville-Wells; 3 fasc. 27 cm.

Extraits de *Journal of Applied Physics*. Vol. XXV, 1954. *A graphical method of evaluating trigonometric functions Used in Crystal Structure analysis. Parts I and II*, by H. J. Grenville-Wells. 1 feuillet 27 cm.

The Principal magnetic susceptibilities of the Maleic acid molecule HOOC.HC : CH.COOH, by M. P. Gupta, in *The Physical Society*, A. Vol. LXVII, 1954; 1 feuille 26 cm.

Atomic energy and moral issues-I, by Kathleen Lonsdale, in *Atomic Energy*, A. Survey, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Neutron Diffraction, by G. E. Bacon and K. Lonsdale, in *The Physical Society*. Vol. XVI, 1953; 1 fasc. 26 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. Pierre Brunet* 1893-1950, par Suzanne Colnort. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Magellanic clouds. XIII. *Comparison of magellanic and galactic eclipsing variables*, by Henry Norris Russell, in *Proceedings of the national Academy of sciences*. Vol. XL, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Les fonctions de Bessel et leurs applications en physique, par GEORGES GOUDET. Paris, Masson, 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Annales de l'Institut océanographique de Monaco. Nouvelle série. T. XXX. *Résultats scientifiques des campagnes de La « Calypso »*. I. *Campagne* 1951-1952 *en mer Rouge.* Paris, Masson, 1955; 1 vol. 28,5 cm.

Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale, organisation et activités. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 28 cm.

Faculté des sciences. *Séminaire d'algèbre et de théorie des nombres* dirigé par ALBERT CHÂTELET et PAUL DUBREIL. Septième année 1953-1954. Paris, Secrétariat mathématique, 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Id. — *Séminaire Schwartz. Année* 1953-1954. *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques. Espaces vectoriels topologiques nucléaires. Applications.* Paris, Secrétariat mathématique 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Colloque Henri Poincaré. Textes des conférences réunis sous la direction de PAUL BELGODÈRE, par DENISE LARDEUX. Paris, Secrétariat mathématique, 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Probleme de farmacodinamie nespecifica, por P. DANIELOPOLU. Vol. I. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Records of the geological survey of Tanganyika. Vol. I, 1951. Printed by the Government printer dar es Salaam, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Consejo superior de investigaciones cientificas patronato « Alonso De Herrera ». *Archivos del Instituto de acclimatacion.* Vol. I. Ameria, 1953; 1 vol. 24 cm.

My nephelo-coccygia, by INIGO JONES. Brisbàne, Truth and Sportsman Ltd., s. d.; 1 fasc. 21,5 cm.

Pflanzensoziologische und Bodenkundliche untersuchungen im Schweizerischen nationalpark und seinen Nachbargebieten. II. *Vegetation und Böden der Wald-und Zwergstrauchgesellschaften* (*Vaccinio-Piceetalia*), von JOSIAS BRAUN-BLANQUET, HANS PALLMANN, ROMAN BACH. Druck Lüdin Ag. Liestal, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Geometrie neeuclidiana, par N. MIHAILEANU. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Magellanic clouds. XI. *Survey of the Novæ*, by KARL G. HENIZE, DORRITT HOFFLEIT, VIRGINIA MC KIBBEN NAIL. XII. *Observations of a Nova in the small cloud*, by HENRY J. SMITH, in *Proceedings of the National Academy of Sciences.* Vol. XL, n° 6, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Henri-Alexandre Deslandres 1853-1948, by FREDERICK STRATTON. Reprinted of *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society.* Vol. IX, nov. 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Leonhardi Euleri opera omnia. Series Secunda. *Opera mechanica et astronomica.* Volumen Duodecimum. *Commentationes mechanicae ad theoriam corporum fluidorum pertinentes.* Lausanne, Orell Füssli Turici, 1954; 1 vol. 28 cm.

Bau und Entstehung der Alpen, von LEOPOLD KOBER. Wien, Verlag Franz Deuticke, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Institut royal météorologique. N° 15. *L'aérologie des nuages à développement vertical*, par A. DESCAMPS. N° 14. *Prévisions numériques en météorologie*, par P. DEFRISE. N° 12. *Ensoleillement et orientation en Belgique.* V. *Étude de l'éclairement lumineux naturel*, par R. DOGNIAUX.

Étude sur le statut de l'Ingénieur-géomètre allemand, par PAUL TERLINCK. Frankfurt A.M. Institüt fur angewandte Geodäsie, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Activin a Low-Molecular-Weight substance in the contractile element of muscle, by BERTIL GELOTTE. Uppsala Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1954; 1 fasc. 23,5 cm.

Studies on the failure and the settlement of foundations, by SAKURO MURAYAMA and KOICHI AKAI, in *Disaster prevention Research Institute*; *Bull.* n° 8, 1954. Kyoto. University; 1 fasc. 26 cm.

Su alcuni problemi legati alla tecnica dell' analisi termica differenziale, par P. GALITELLI. M. COLA, A. ALIETTI, in *Atti Della Accademia nazionale dei Lincei*, 1954. *Memori*, Série VIII, Vol. IV. Fasc. 3. Roma, Accademia nazionale dei Lincei, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Conferenze del Seminario di matematica dell' Universita di Bari. 1. *Oscillazioni non lineari*, par DARIO GRAFFI. 2. *Il giroscopio asimmetrico soggetto a momenti interni*, par RICHARD GRAMMEL. 3. *Un viaggio attraverso il muro del suono*, par FRANCESCO G. TRICOMI. 4. *Il matematico pugliese orazio tedone*, par FRANCESCO SBRANA. Bari, Guis Laterza and Figli, 1954; 4 fasc. 27 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CXXVIII. *La sommation des séries divergentes*, par MARC ZAMANSKY. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. Physique cosmique. II, III et IV. *Le magnétisme des corps célestes.* T. I. *Magnétisme solaire et stellaire. Couronne solaire et lumière zodiacale.* T. II. *Variations et origine du géomagnétisme.* T. III. *Les aurores polaires et la luminescence nocturne*, par ALEXANDRE DAUVILLIER. Paris, Hermann, 1954; 3 vol. 25,5 cm.

Encyclopédie entomologique. XXX et XXXI. *Les insectes aquatiques d'Europe*, par HENRI BERTRAND. Vol. I et II. Paris, Paul Lechevalier, 1954; 2 vol. 25,5 cm.

Mesure et traitement, par ARTHUR VERNES. Paris, Les Éditions inter-nationales, 1954; 1 vol. 20 cm.

